

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de los Materiales



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS
DE SUPERFICIES DE Au Y TiO₂ MEDIANTE
MICROSCOPIA DE FUERZAS.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Violeta Navarro Paredes

Bajo la dirección de los doctores

Arantzatzu Mascaraque
Óscar Rodríguez de la Fuente

Madrid, 2010

• ISBN: 978-84-693-1274-2

©Violeta Navarro Paredes, 2009

TESIS DOCTORAL

**Estudio de las propiedades mecánicas
de superficies de Au y TiO₂
mediante microscopía de fuerzas**

Violeta Navarro Paredes

Dirigida por Arantzazu Mascarque y Oscar Rodríguez de la
Fuente

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Febrero 2009

Índice

1. Introducción	1
1.1. Relación entre la propiedades mecánicas en el volumen y los defectos	3
1.1.1. Dislocaciones en el volumen	3
1.1.2. Efecto Hall-Petch	4
1.1.3. La superficie como defecto	5
1.1.4. Curvas de tensión <i>vs</i> deformación	5
1.2. Estudio de las propiedades mecánicas mediante la técnica de indentación	7
1.2.1. Curvas de fuerza <i>vs</i> penetración	7
1.2.2. Técnicas experimentales de indentación	9
1.3. Propiedades mecánicas en superficies	11
1.3.1. Defectos en superficies y propiedades mecánicas a escala nanométrica	12
1.4. Cuestiones abiertas y organización de la memoria	16
Referencias	16
2. Sistema experimental	23
2.1. Microscopio de fuerzas atómicas. Descripción y funcionamiento	24
2.1.1. Funcionamiento del AFM	25
2.1.2. Componentes básicos del microscopio de fuerzas atómicas	27
2.1.3. Modos de trabajo	32
2.1.4. Imágenes de AFM	34
2.2. Curvas de fuerza frente a penetración	35

2.2.1.	Fuerzas relevantes entre punta y muestra	35
2.2.2.	Métodos de calibración de los piezoeléctricos y el fotodiodo	36
2.2.3.	Obtención experimental de las curvas de deflexión <i>vs</i> movimiento del piezo	37
2.2.4.	Protocolo utilizado en la obtención de las curvas de fuerza <i>vs</i> penetración	42
2.2.5.	Descripción general de las curvas de fuerza <i>vs</i> penetración	45
2.2.6.	Precauciones experimentales al realizar las curvas de fuerza	48
2.3.	Sistemas en ultralto vacío	49
2.3.1.	Campana de ultralto vacío del Grupo de Fisicoquímica de Superficies de la UCM	50
2.4.	Muestras empleadas	52
2.4.1.	Estructura cristalina de las muestras	52
2.4.2.	Métodos de limpieza de las muestras	57
2.5.	Modificación de superficies por bombardeo iónico	57
2.6.	Conclusiones	59
	Referencias	59
3.	Propiedades mecánicas de una superficie escalonada: Au(788)	67
3.1.	Introducción	68
3.2.	Descripción de la muestra de Au(788)	69
3.2.1.	Preparación de la muestra Au(788)	70
3.3.	Resultados experimentales	73
3.3.1.	Metodología experimental	73
3.3.2.	Huellas en Au(788) y Au(111)	74
3.3.3.	Curvas de fuerza <i>vs</i> penetración de la muestra plana Au(111)	75
3.3.4.	Curvas de fuerza <i>vs</i> penetración de la muestra escalonada Au(788)	80
3.4.	Simulaciones atomísticas de nanoindentaciones	88
3.4.1.	Curvas de fuerza frente a penetración	89
3.4.2.	Mecanismos de plasticidad incipiente	91

3.5. Discusión de la reducción en el límite elástico de la muestra escalonada	97
3.6. Conclusiones	98
Referencias	98
4. Propiedades mecánicas en superficies de oro bombardeadas	101
4.1. Introducción	102
4.2. Modificación de superficies de Au por bombardeo iónico	102
4.2.1. Bombardeo iónico y propiedades mecánicas de la superficie	105
4.3. Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados . . .	106
4.3.1. Flujos de bombardeo	106
4.3.2. Au(100)	106
4.3.3. Nanoindentaciones	107
4.3.4. El caso del Au(100)	109
4.3.5. El caso del Au(111)	120
4.3.6. Geometría superficial de los defectos creados	126
4.3.7. Discusión del efecto del bombardeo en las propiedades mecánicas	127
4.4. Simulaciones atomísticas de nanoindentaciones sobre superficies con defectos . .	129
4.4.1. Superficies con pirámides	130
4.4.2. Superficies perfectas con defectos puntuales sub-superficiales	131
4.4.3. Resultados de las simulaciones	132
4.5. Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones atomísticas .	132
4.6. Conclusiones	134
Referencias	135

5. Mecanismos de plasticidad incipiente en $\text{TiO}_2(110)$	137
5.1. Introducción	138
5.2. Caracterización y modificación por reducción de la muestra de TiO_2	139
5.2.1. Morfología de la superficie limpia	140
5.2.2. Reducción del TiO_2	140
5.3. Indentaciones sobre la superficie plana	152
5.3.1. Matrices de huellas	153
5.3.2. Curvas de fuerza <i>vs</i> penetración	154
5.3.3. Deformación elástica	156
5.3.4. Deformación plástica	161
5.3.5. Magnitudes del $\text{Au}(100)$	166
5.3.6. Comparación de las durezas del $\text{TiO}_2(110)$ y $\text{Au}(100)$	167
5.3.7. Discusión de los mecanismos de deformación	168
5.3.8. Discusión de los mecanismos de deformación	171
5.4. Conclusiones	173
Referencias	173
 6. Conclusiones.	 181
 A. Algunas magnitudes y conceptos relacionados con las propiedades mecánicas.	 185
 B. Algunos resultados de la Teoría de elasticidad lineal.	 187
Referencias	189
 C. Modelo de Hertz.	 191
Referencias	193

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presenta el estudio de la plasticidad incipiente a escala nanométrica planteado a lo largo de la tesis. Se explica cómo la presencia de defectos puede controlar las propiedades mecánicas, tanto a escala macroscópica como a escala microscópica. Se introduce la técnica de la indentación para la caracterización mecánica de una muestra. En particular se trata la nanoindentación con el microscopio de fuerzas atómicas como herramienta adecuada para estudiar las propiedades mecánicas en la escala nanométrica, tanto para caracterización superficial como para la obtención de las curvas de fuerza vs penetración. Finalmente, se presentan algunos de los principales trabajos publicados hasta la fecha sobre el problema de las propiedades mecánicas en la escala nanométrica en superficies, para enmarcar el trabajo que se ha desarrollado en la tesis doctoral.

Las propiedades mecánicas de los sólidos a escala macroscópica están íntimamente relacionadas con la estructura atómica del material. Para comprender el comportamiento mecánico de un material, especialmente en el estadio de la plasticidad incipiente, es necesario estudiar la respuesta a nivel atómico y su comportamiento colectivo ante el estímulo de una fuerza externa.

Gracias al rápido y continuo desarrollo de la Ciencia de Materiales y de la Nanotecnología, los materiales y los dispositivos tienen una función extraordinariamente específica. En el campo de la Nanotecnología, la tendencia actual es la de crear dispositivos de tamaño cada vez más reducido como ocurre en el campo de la micro o nano-electrónica. De esta manera, además de la mejor ocupación del espacio, se obtienen dispositivos más rápidos y eficientes.

Las propiedades de los materiales nanométricos despiertan un gran interés en los últimos años ya que, frecuentemente, los volúmenes pequeños se comportan de manera diferente de lo que lo hacen sus homólogos en la escala macroscópica. Las propiedades físicas y químicas de la materia pueden cambiar cualitativamente a escala nanométrica. Esto es debido a que los efectos de escala (algunos de ellos cuánticos) únicamente se ponen de manifiesto cuando el tamaño es nanométrico, casi atómico, y no a nivel macroscópico. Así, la conductividad eléctrica, la elasticidad, la reactividad, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente de lo que lo hacen las mismas magnitudes en la escala macroscópica.

La motivación en comprender las propiedades mecánicas de volúmenes nanométricos está justificada en buena parte por el amplio desarrollo en el campo de las láminas delgadas y de los materiales nanoestructurados. Un ejemplo de dispositivo de reducidas dimensiones en el que las propiedades mecánicas de la superficie cobran especial relevancia son los MEMS o NEMS (*microelectromechanical o nanoelectromechanical systems*). Estos términos se refieren a dispositivos electrónicos micro o nanoscópicos con una función mecánica.

En la fabricación de los dispositivos se utilizan materiales de tipo conductor, metálico, aislantes, cerámicos, etc., para crear los circuitos necesarios para su funcionamiento. Dado que son materiales con una estructura atómica tan desigual, las propiedades físicas de cada uno son muy diferentes. A lo largo del trabajo desarrollado en el transcurso de esta tesis se han estudiado las propiedades mecánicas a escala nanométrica de un metal, el oro, y de un aislante, el dióxido de titanio. Se han estudiado los procesos iniciales de deformación y se han comparado las diferencias cualitativas de un material y de otro.

1.1. Relación entre la propiedades mecánicas en el volumen y los defectos

Al tratar las propiedades mecánicas de un sólido es imprescindible introducir el concepto de defecto, ya que son éstos los que realmente determinan el comportamiento mecánico de un material. Un defecto cristalino es la región del cristal en donde las posiciones atómicas difieren de las del cristal perfecto. Se sabe que los defectos no influyen únicamente en el comportamiento mecánico sino que también actúan sobre las propiedades físicas macroscópicas de los materiales en general [1]. Por ejemplo los centros de color o centros F, que son vacantes de un catión con un electrón atrapado en su interior, modifican las propiedades ópticas del material [2].

Los defectos no sólo influyen en las propiedades mecánicas a cualquier escala, sino que en algunos casos incluso las pueden controlar. Controlando los defectos en el material, tipo de defecto, proporción, distribución, etc. se podrá controlar en buena medida la respuesta mecánica de un material.

1.1.1. Dislocaciones en el volumen

Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, las dislocaciones en el volumen de un sólido cambian drásticamente el comportamiento plástico del mismo [3].

La nucleación de una dislocación se puede explicar de forma simplificada de la siguiente manera. Cuando se aplica una fuerza sobre la superficie de un material, a medida que la tensión aumenta, el valor de la tensión de cizalla resuelta (sobre un plano y una dirección de deslizamiento) alcanza el valor de la tensión de cizalla ideal necesario para deslizar un plano sobre otro. En ese momento, los átomos que pertenecen al plano de deslizamiento y que están bajo la proyección del área de contacto entre punta y muestra, deslizan cambiando su posición atómica a otra equivalente. En el momento de creación de la dislocación, se rompen los enlaces de los átomos con sus vecinos para inmediatamente crear otros con los nuevos vecinos atómicos. La línea que encierra el área de los átomos que han deslizado, es la línea de la dislocación. El vector de Burgers viene dado por el desplazamiento atómico. La nucleación de dislocaciones puede considerarse como un mecanismo para liberar la tensión elástica que existe en alguna región del cristal.

Gracias a la presencia de las dislocaciones y a su movimiento en un material volúmico, un cristal presenta un límite elástico órdenes de magnitud inferior al valor teórico. Por el contrario estudios experimentales de dicho límite para materiales con dimensiones nanométricas, resultan en valores muy superiores a los de los materiales masivos equivalentes [4, 5]. La ausencia de

dislocaciones y de defectos en un volumen tan reducido origina una dureza inusualmente elevada respecto a la del material masivo, rico en defectos. Esto es debido a que el mecanismo de deformación de una estructura nanométrica pobre en defectos está dado por la nucleación de dislocaciones y no por el movimiento de las mismas como ocurre en el caso de los materiales masivos en donde la densidad de defectos existentes previamente en el material es elevada.

Dada la importancia de los defectos, se puede conseguir que las propiedades mecánicas en el volumen del material se modifiquen mediante distintos tratamientos que controlen la presencia de defectos. Por ejemplo, con la deformación repetitiva de un material, se generan numerosas dislocaciones que pueden interaccionar entre ellas y bloquear su movimiento, endureciendo el material. A este proceso se le denomina endurecimiento por deformación.

Otra forma conocida de endurecer el material es mediante la técnica de templado. El metal se enfría rápidamente después de calentarlo, por lo que los defectos en el interior del material se “congelan” a temperatura ambiente. La densidad de defectos a altas temperaturas es mayor de lo que lo es a baja temperatura. De este modo, la densidad de defectos es mucho mayor que si se hubiera dejado enfriar gradualmente, por lo que el metal así tratado es más duro. Las dislocaciones en el material templado interaccionan entre ellas y con los otros defectos existentes (vacantes, intersticiales, etc) quedando inmovilizadas y, por tanto, endureciendo el material [3].

1.1.2. Efecto Hall-Petch

Las propiedades mecánicas de los materiales policristalinos son diferentes de las de los monocristales. Se puede afirmar de forma general que un policristal metálico es más duro que en forma de monocristal como consecuencia de la presencia de fronteras de grano que bloquean el movimiento de las dislocaciones. Esto es debido en buena medida, a que las fronteras de grano actúan como barreras para el movimiento de las dislocaciones. De hecho, un método para endurecer un material policristalino es la reducción del tamaño de grano, aumentando así el área de las fronteras de grano y por tanto las barreras del movimiento de las dislocaciones [6,7]. Éste es el denominado comportamiento de Hall-Petch.

Por otro lado, se ha propuesto también que las fronteras de grano actúan como centros de nucleación para las dislocaciones [8], dando lugar en algunos casos a una reducción en el límite elástico [9].

Otro efecto relacionado con la reducción extrema del tamaño de grano da lugar al llamado efecto Hall-Petch inverso. Este efecto consiste en la reducción de la dureza o del límite elástico cuando el tamaño de grano es muy reducido. En el caso de materiales cerámicos, la reducción

1.1 Relación entre la propiedades mecánicas en el volumen y los defectos

del tamaño de los granos puede dar lugar a una transición de un comportamiento frágil a un comportamiento dúctil como consecuencia del deslizamiento de unos granos sobre otros [10,11].

1.1.3. La superficie como defecto

La superficie puede ser considerada como un defecto ya que limita la extensión del volumen y rompe la periodicidad atómica. En este sentido la superficie tiene un papel relevante en la determinación de las propiedades físicas de un material. La influencia de la presencia de la superficie es especialmente relevante cuando el material posee un tamaño nanométrico, como ya se ha mencionado anteriormente. Un ejemplo desde el punto de vista de las propiedades electrónicas de un material, es la aparición de nuevos estados electrónicos como consecuencia de la presencia de la superficie en las cercanías de la misma [12].

Uno de los principales objetivos del trabajo desarrollado en la tesis doctoral es el de investigar cuál es el papel que juega la superficie en la respuesta mecánica del material a escala nanométrica y también el estudiar cómo se modifican las propiedades mecánicas cuando existe una elevada densidad de defectos en la superficie.

1.1.4. Curvas de tensión *vs* deformación

El comportamiento mecánico de los materiales estructurales ha sido ampliamente estudiado en ingeniería. Este conocimiento ha aportado un gran desarrollo a la Ciencia de Materiales. Se define como comportamiento mecánico del material a la respuesta del material o a su deformación ante la acción de una fuerza externa aplicada. Normalmente se realizan ensayos de tracción o de compresión uniaxial para obtener las curvas de tensión *vs* deformación. Mediante su análisis se obtiene parámetros que definirán las propiedades mecánicas del material.

En la figura 1.1 se observan las curvas típicas de tensión *vs* deformación para un material dúctil (rojo) y para un material frágil (azul) obtenidas por tracción uniaxial. La primera región de cada curva corresponde a una deformación elástica en la que la relación entre la tensión y la deformación suele ser lineal, según la ley de Hooke. Si se retira la fuerza aplicada, antes de sobrepasar la región elástica, la deformación del material desaparece. La pendiente de esta recta es el valor del módulo de Young o módulo elástico, E . A partir de los puntos marcados como límite elástico comienza la región plástica en la que la deformación del material es permanente. El material frágil se fractura para valores de la deformación muy reducidos. Para el material dúctil, en la región plástica justo antes de la fractura, la tensión puede aumentar debido a endurecimiento por deformación hasta alcanzar el valor máximo de la tensión. A partir de este

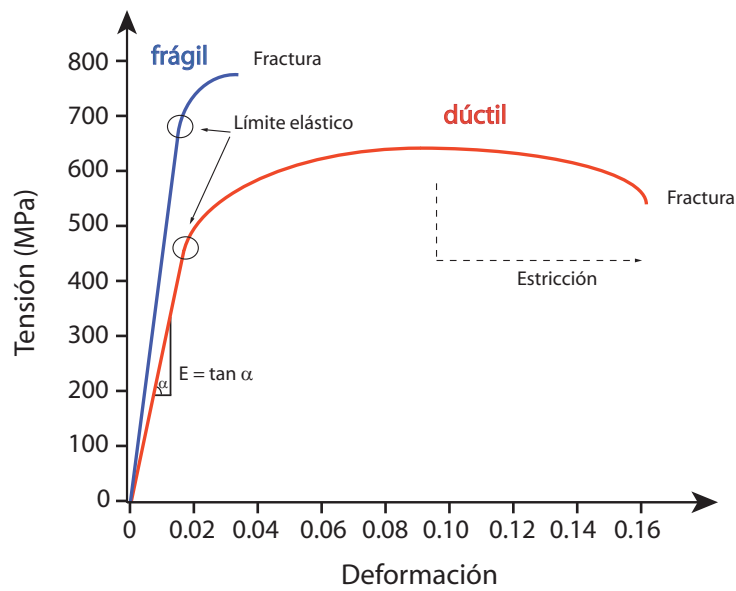


Figura 1.1: Curva de tensión *vs* deformación para un material frágil (azul) y otro dúctil (rojo). Los límites elásticos (representados mediante círculos negros) separan las regiones de deformación elástica (reversible) y de deformación plástica (permanente). El material frágil apenas se deforma y aparece la fractura para deformaciones relativamente reducidas. El material dúctil sufre una gran deformación antes de fracturarse. Para un valor de deformación en torno a 0.1 aparece la estricción en la que la sección del material se reduce progresivamente hasta que finalmente se fractura.

1.2 Estudio de las propiedades mecánicas mediante la técnica de indentación

punto tiene lugar la estricción (reducción del área debida a la deformación del material) punto a partir del cual el material se hace cada vez más delgado hasta que finalmente se fractura.

1.2. Estudio de las propiedades mecánicas mediante la técnica de indentación

En la escala micro o nanométrica pueden pensarse diversos tipos de experimentos similares a los experimentos macroscópicos que dan lugar a las curvas de tensión *vs* deformación. Una de las formas más adecuadas para el estudio de las propiedades mecánicas a escala microscópica es mediante la técnica de *indentación*. En este método el tamaño del volumen explorado viene determinado por el radio del *indentador* y por la profundidad de penetración. Mediante esta técnica se obtienen las curvas de fuerza *vs* penetración de donde se extrae información sobre la respuesta del material como consecuencia de las fuerzas aplicadas. Estas fuerzas son del orden de centenas de nN o de μN .

La familia de ecuaciones que gobierna el campo de la elasticidad en las indentaciones es del mismo tipo que las ecuaciones electromagnéticas (véase apéndice B), por lo que se puede considerar que una punta esférica funciona como una lente. La punta “proyecta” la fuerza aplicada para “focalizar” la tensión máxima de cizalla en un punto del interior del material, a cierta distancia de la superficie. Según el modelo para el continuo propuesto por H. R. Hertz, la distancia a la superficie del punto en donde se encuentra la máxima tensión de cizalla depende del radio de la punta [13]. Es decir, es posible elegir el radio del indentador en función de la profundidad dentro del material en donde se quieran estudiar las propiedades mecánicas. Elegir el radio de la punta es equivalente a elegir el radio de curvatura de la lente del cual dependerá la distancia focal de la lente. La fuerza con la que se presiona la superficie modula el valor máximo de la tensión de cizalla y la profundidad a la que se encuentra.

Esta idea se representa en la figura 1.2 realizada por simulaciones atomísticas. Se muestra una representación de una punta esférica cuando se indenta una superficie de Cu(111). Se ilustran en escala de color las tensiones inducidas a distintas profundidades por debajo de la superficie [14].

1.2.1. Curvas de fuerza *vs* penetración

Las curvas de fuerza *vs* penetración representan la respuesta o la deformación del material en función de la aplicación de una fuerza externa sobre la superficie mediante un indentador de tamaño micro o nanométrico. A partir de estas curvas se obtiene información tanto cualitativa

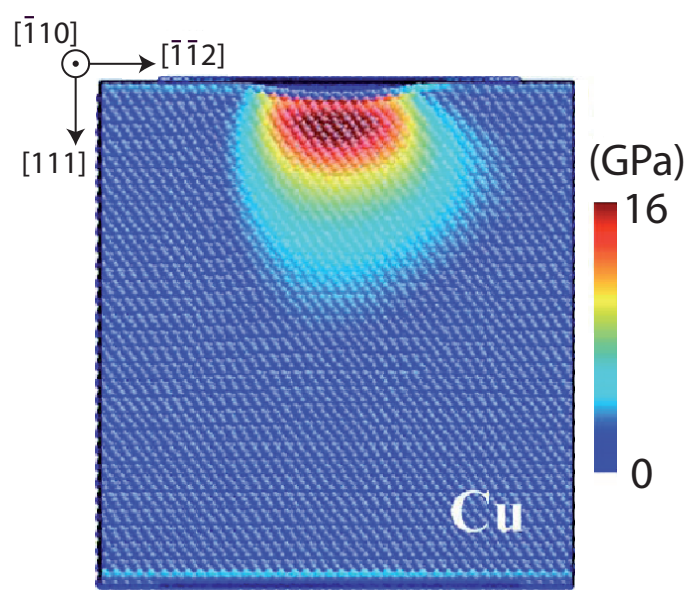


Figura 1.2: Representación de la distribución de tensiones de von Mises inducidas por debajo de la superficie por un indentador esférico al aplicar una fuerza sobre una superficie de Cu(111). La distribución de tensiones es similar a la focalización de la luz a través de una lente óptica. Imagen tomada de la referencia [14].

1.2 Estudio de las propiedades mecánicas mediante la técnica de indentación

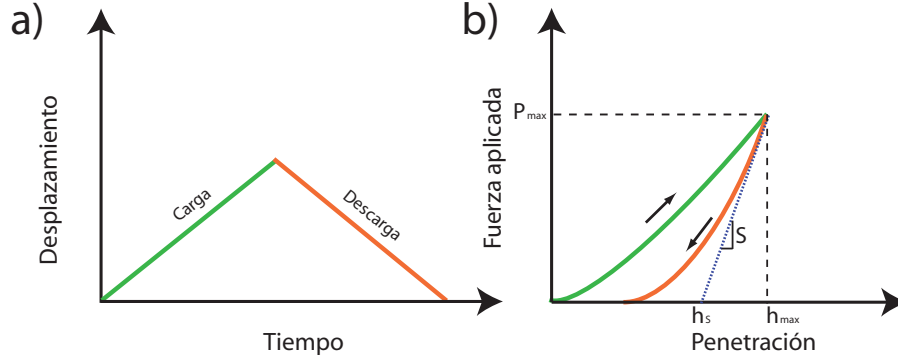


Figura 1.3: Curvas de carga y descarga obtenidas con un indentador. (a) carga y descarga aplicada en función del tiempo. (b) carga aplicada en función de la penetración en el material. Según el método de Oliver y Pharr [21] se puede medir la dureza a partir de la pendiente de la curva de descarga en el punto de carga máxima aplicada, P_{max} .

como cuantitativa sobre las propiedades mecánicas a escala microscópica o incluso nanoscópica. Las curvas de fuerza *vs* penetración son el análogo microscópico más común de las curvas de tensión *vs* deformación obtenidas en la escala macroscópica.

Cuando el indentador es de tamaño *nanométrico* la deformación inducida es también de tamaño nanométrico. El volumen explorado es del orden de cien mil nanómetros cúbicos. De esta manera con las curvas de fuerza a escala nanométrica se puede estudiar la respuesta mecánica a nivel atómico.

En la curva de fuerza *vs* penetración, al igual que en las curvas de tensión *vs* deformación, también existen dos regiones diferenciadas: elástica y plástica. En la región elástica el material se deforma de manera reversible, y en la región plástica, el material queda deformado permanentemente. En varios materiales aparecen discontinuidades (o *pop-ins*) en la región plástica de las curvas de fuerza. Actualmente se acepta el hecho de que en los metales las discontinuidades son debidas a la nucleación de dislocaciones como consecuencia de la tensión aplicada [15–20]. El deslizamiento de los átomos para crear una dislocación es lo que da lugar a un aumento repentino de la penetración y que se refleja en las curvas de fuerza *vs* penetración como una discontinuidad abrupta.

1.2.2. Técnicas experimentales de indentación

Indentadores clásicos

El método tradicional de indentación implica la aplicación de una fuerza con un indentador de geometría conocida en la superficie de un material mientras que se registra la carga aplicada

sobre el indentador, el desplazamiento dentro de la superficie y el tiempo en el que transcurre el experimento. Normalmente los datos se adquieren durante un ciclo completo de carga y de descarga.

En la figura 1.3 (a) puede verse de manera esquemática un ciclo de carga y descarga en función del tiempo realizado durante una indentación. Y en el panel (b) se observa la gráfica de carga *vs* profundidad de penetración después de hacer una medición. P_{max} es la carga máxima aplicada, h_{max} es la máxima profundidad de penetración, h es la profundidad de la penetración después de la descarga, h_s la profundidad correspondiente a la tangente de la curva del inicio de la descarga, y S es la rigidez.

Uno de los factores que tiene una mayor influencia en las medidas de las propiedades del material es la geometría de la punta del indentador. Existen diferentes tipos de geometrías: piramidales (las más comunes son las de Berkovich), esféricas, *cube-corner* y cónicas [6]. El material comúnmente más utilizado en los indentadores es el diamante, ya que su alta dureza y módulo de elasticidad minimizan la contribución del material del indentador en la medición.

Los datos de descarga normalmente se analizan de acuerdo al modelo de Oliver y Pharr para la deformación plástica [21]. Aplicando este modelo se determina la dureza, H , y el módulo de young o de elasticidad, E .

Indentaciones utilizando un microscopio de fuerzas atómicas

El microscopio de fuerzas atómicas (AFM) es uno de los instrumentos que se usa en la realización de nanoindentaciones y permite una mayor resolución tanto en la fuerza (\sim nN) como en el desplazamiento (\sim nm).

Desde la invención del AFM en 1986 por Binnig, Quate y Gerber [22], el AFM se ha utilizado ampliamente como herramienta para diversas aplicaciones. En 1989 varios grupos de investigación desarrollaron una configuración del AFM que permite la medida experimental de fuerzas con una resolución de hasta 1 nanonewton (nN). Esta función se realizó tanto en un entorno ambiental [23] como en un entorno líquido [24, 25]. El AFM permite estudiar las propiedades nanomecánicas de la muestra y las interacciones existentes entre la punta y la muestra. Desde entonces se utiliza de forma común el AFM para el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales a escala nanométrica mediante la técnica de la nanoindentación [16, 26–28].

Gracias a la técnica de la nanoindentación, el AFM permite el estudio del comportamiento elástico y plástico de un material, además de la determinación experimental directa de magnitudes que describen el comportamiento mecánico como son por ejemplo la dureza del material, el límite elástico, el módulo de Young, etc. Esta técnica proporciona acceso experimental a la

1.3 Propiedades mecánicas en superficies

influencia que los efectos de tamaño puedan ejercer sobre las propiedades mecánicas del material en la escala nanométrica.

Una de las principales ventajas del uso del AFM respecto de otras técnicas es que permite la observación directa de los efectos creados sobre la superficie como consecuencia de la indentación usando para ello la misma punta con la que se indenta. Se pueden tomar imágenes de la superficie y observar las terrazas creadas y otros tipos de defectos creados sobre la superficie después de indentar [28–30]. De este modo, los estudios mediante la nanoindentación en materiales cristalinos se puede emplear para caracterizar la nucleación de dislocaciones en los estadios iniciales de la deformación plástica [31].

Dado que esta técnica experimental es la herramienta principal utilizada, en el apartado 2.1 del capítulo 2 se explica detalladamente el funcionamiento del AFM y las distintas partes que lo componen.

1.3. Propiedades mecánicas en superficies

Como ya se ha indicado, en la actualidad la importancia de la superficie cobra cada vez más relevancia debido a que los dispositivos reducen su tamaño constantemente. En el caso particular de la Nanotecnología los tamaños de las estructuras con las que se trabaja quedan dentro de la nanoescala. Cuando un dispositivo reduce su tamaño, la relación superficie-volumen aumenta de tal manera que la relación superficie-volumen se incrementa. En este caso el peso que la superficie adquiere se acrecenta por lo que se vuelve indispensable el estudiar cómo ésta puede afectar a las propiedades físicas de los materiales. Además, algunos fenómenos físico-químicos tienen lugar exclusivamente en la superficie, como son por ejemplo la catálisis, la corrosión, el crecimiento de materiales capa a capa, etc. Por tanto, el estado de la superficie puede tener un gran peso en el control de dichas propiedades.

Se sabe desde hace tiempo que, en ciertos casos, la superficie puede jugar un papel fundamental en las propiedades mecánicas de un material, incluso aunque éste posea una baja relación superficie-volumen [32]. Para estudiar las propiedades mecánicas de la superficie la técnica experimental más adecuada es la de la nanoindentación. Cuando se realizan *nanoindentaciones* se exploran volúmenes con una profundidad de penetración nanométrica. La señal viene dada principalmente por la respuesta de la región cercana la superficie. De este modo, la información que la nanoindentación proporciona está íntimamente relacionada con las propiedades físicas de la superficie. A lo largo del trabajo desarrollado en la tesis doctoral se han realizado *nanoindentaciones* con la punta del AFM.

1.3.1. Defectos en superficies y propiedades mecánicas a escala nanométrica

Aplicabilidad del Modelo de Hertz

La región elástica de las curvas de fuerza obtenidas mediante la técnica de nanoindentación se ha estudiado extensamente para diversos materiales tales como los metales, semiconductores, óxidos y haluros alcalinos [16, 27, 28, 33–36]. A pesar de que el modelo de Hertz se desarrolla bajo la suposición principal de que los materiales en contacto son continuos e isotrópicos, éste describe bien el comportamiento elástico de los materiales cristalinos en los experimentos de nanoindentación.

En concreto, se ha comprobado el buen ajuste del modelo de Hertz a los datos experimentales obtenidos mediante la técnica de la nanoindentación con un indentador esférico sobre terrazas planas de metales [16, 18, 20, 28, 37]. En el caso de las simulaciones atomísticas también se ha verificado la idoneidad del modelo de Hertz del comportamiento de la región elástica de las curvas de fuerza obtenidas mediante las simulaciones. La desviación de las curvas a este modelo, tiene lugar en el momento en el que el material comienza a deformarse plásticamente. Es en este instante en el que comienzan a nuclearse dislocaciones de forma homogénea [18–20, 37, 38].

Luan y Robbins estudiaron también a partir de simulaciones atomísticas, el efecto que la discretización del volumen tiene sobre el comportamiento elástico del material frente al comportamiento de un material continuo. Estos autores observaron que la discretización no produce una desviación significativa del modelo del continuo [39]. Sin embargo, encontraron que el efecto de la rugosidad a escala atómica en las superficies introduce una desviación importante de la distribución de tensiones dentro del material obtenida según el modelo del continuo. En el caso de una superficie rugosa, magnitudes como las tensiones y el área de contacto pueden reducir su valor a la mitad, respecto del valor obtenido para la muestra con una superficie suave.

Anisotropía en la obtención del módulo de Young

Gracias al ajuste de los datos experimentales de las curvas de fuerza al modelo descrito por Hertz es posible realizar una medida del módulo elástico o de Young de los materiales en esta escala. Diversos autores han realizado experimentos de nanoindentación en los que se pone de manifiesto la anisotropía en las magnitudes mecánicas de los materiales cristalinos. Kiely *et al.* realizaron experimentos de nanoindentación sobre distintas orientaciones superficiales de monocristales de oro. Como resultado obtuvieron valores diferentes del módulo de Young para las distintas orientaciones superficiales. El valor del módulo de Young para las orientaciones (111) y (110) resultó ser un 36 % superior al obtenido para la orientación (100) [29]. Cálculos

1.3 Propiedades mecánicas en superficies

numéricos también predicen un valor del módulo de Young para el Au(111) y Au(110) similar entre ellos y superiores a su vez al correspondiente de la orientación (100) [40]. Simulaciones atomísticas obtienen un resultado similar [38]. Aunque los valores de ambos resultados teóricos son diferentes de los experimentales, el efecto de la anisotropía queda patente en todos los casos. Experimentos de simulaciones atomísticas sobre Cu y Al también mostraron efectos de la anisotropía al calcular el valor del módulo de Young [14]

Límite elástico

El límite elástico de un material es una magnitud fundamental en el estudio de la plasticidad incipiente. Convencionalmente se define como el punto a partir del cual la respuesta del material bajo la aplicación de una fuerza, se desvía del comportamiento elástico. Se ha demostrado experimentalmente que el límite elástico depende de las condiciones de carga [36, 41].

Por lo general, los valores que se obtienen para el límite elástico en esta escala son superiores a los correspondientes valores del volumen que se han obtenido por técnicas de compresión o de alargamiento uniaxial. A escala nanométrica, el límite elástico es susceptible a la presencia (o ausencia) de defectos ya que éstos pueden modificar el punto en el que el material se deforma. Por ejemplo un material nanométrico puede soportar fuerzas mucho mayores que las que su equivalente volumétrico (y por tanto, rico en defectos) sería capaz de soportar [5].

Anisotropía en el límite elástico

En los experimentos de nanoindentación que Kiely *et al.* realizaron sobre las distintas orientaciones superficiales en oro, se encontraron diferencias en los valores del límite elástico dependiendo de la orientación de la superficie sobre la que se indentaba [29]. Sin embargo en los experimentos realizados por Corcoran *et al.* al indentar las mismas orientaciones cristalográficas en monocristales de oro, no se observó una diferencia significativa en los valores del límite elástico. En este caso, las diferencias encontradas en los valores del límite elástico se atribuyeron a una dependencia con las rugosidades superficiales [42].

Tensión de cizalla a escala nanométrica

La tensión de cizalla es la magnitud que realmente tiene significado físico, y se puede expresar en función de la tensión normal. La tensión de cizalla es la responsable de que el material sufra una deformación. Los valores obtenidos en el límite elástico, tanto experimental [16–18] como teóricamente [19, 20], son del orden del valor de la tensión de cizalla ideal. La tensión de cizalla

ideal es la tensión de cizalla necesaria para deslizar un plano sobre otro en un cristal ideal libre de defectos, como ya se ha mencionado.

Influencia de la presencia de escalones en la superficie

Se ha estudiado la influencia que un escalón o un grupo de escalones en la superficie, ejerce sobre el límite elástico de un material en comparación al valor obtenido para una muestra plana. Existen trabajos, tanto experimentales [16, 42] como teóricos [18, 19, 42] en los que se evidencia que la presencia tanto de un escalón individual [16] como de un grupo de escalones [42] en la superficie, reduce el límite elástico. En algunos casos se afirma que la influencia del escalón ocurre en su entorno aunque no haya contacto entre la punta y el escalón [16]. Otros autores afirman que la reducción del límite elástico ocurre únicamente cuando el indentador toca el escalón [19, 42].

Influencia de las rugosidades en la superficie

Se han realizado estudios macroscópicos de cómo distintos tratamientos sobre la superficie de un material pueden tener una gran influencia sobre las propiedades mecánicas de un material. A pesar de ello, no existe un estudio sistemático a escala microscópica del efecto que las rugosidades en una superficie pueden ejercer sobre magnitudes como el límite elástico o el módulo de Young. Según los resultados publicados en la literatura, queda patente la importancia que la rugosidad superficial tiene en las propiedades mecánicas del material tanto a escala macroscópica como a escala atómica. Se puede tomar un escalón superficial para emular una rugosidad superficial. Se desconoce cuál es el verdadero papel que los escalones en la superficie presentan sobre la deformación incipiente de una superficie rugosa o con una distribución homogénea de escalones en la escala nanométrica.

Naturaleza de las discontinuidades en las curvas de fuerza

Como ya se ha mencionado, en el campo de las indentaciones, está bien establecido el hecho de relacionar las discontinuidades (o *pop-ins*) que aparecen en las curvas de fuerza *vs* penetración sobre un monocristal con el comienzo de la plasticidad [16, 18, 19]. La aparición de discontinuidades se relaciona con la nucleación homogénea de las primeras dislocaciones. Sin embargo existe cierta controversia en este aspecto.

Algunos autores han observado experimentalmente actividad plástica antes de registrar algún tipo de discontinuidad o evidencia en las curvas de fuerza del material. En el grupo de Minor

1.3 Propiedades mecánicas en superficies

se han realizado experimentos de nanoindentación en condiciones de ultralto vacío, a la vez que observan con un microscopio de transmisión (TEM) la evolución de la muestra en tiempo real. Observaron de forma directa, la creación de dislocaciones al indentar un cristal de aluminio. En las curvas de fuerza *vs* penetración correspondientes, no se observó ninguna evidencia de la actividad plástica [33]. Sin embargo, este fenómeno no se ha relacionado con el estado de la superficie y la relación con los defectos en la misma. También se ha observado en trabajos teóricos de simulaciones la actividad de dislocaciones con anterioridad a la observación de discontinuidades en las curvas de fuerza [43]. La relación que existe entre el comienzo de la plasticidad (relacionada con la actividad de dislocaciones) con el comportamiento fenomenológico de las curvas de fuerza *vs* penetración es una cuestión que actualmente no está esclarecida.

Indentaciones en óxidos a escala nanométrica

Es conocido que los óxidos son materiales frágiles a temperatura ambiente y que sus dislocaciones tienen una reducida movilidad. La fragilidad de los óxidos está relacionada con la complejidad estructural y la naturaleza química que poseen. La existencia de dos o más tipos de iones en el sólido provoca que las propiedades mecánicas sean más complejas que en el caso de un metal puro en el que solamente existe un tipo de átomo y es, en general, un material dúctil.

En general mediante los experimentos de microindentación en el volumen, al aplicar una fuerza se induce la aparición de microgrietas en los materiales frágiles y prácticamente no se registra deformación elástica en las curvas de tensión deformación [44]. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, las cerámicas pueden presentar comportamiento dúctil [45] o incluso presentar una transición de un comportamiento frágil a un comportamiento dúctil [10, 11]. Otro efecto que se ha observado en los aislantes, es la aparición de una transformación de fase por densificación como consecuencia de las tensiones aplicadas [46].

En el caso de los óxidos, la literatura existente sobre la deformación incipiente del material a escala nanométrica es bastante escasa [10, 36, 45]. Especialmente, en comparación con los metales sobre los que existe un amplio número de trabajos, tanto experimentales como de simulaciones atomísticas, sobre los primeros estadios de la deformación.

Existen algunos trabajos en los que se muestra la presencia de una región elástica en las curvas de fuerza de haluros alcalinos [27, 46], semiconductores [46] y de óxidos [26, 36, 47, 48]. En algunos se afirma una tendencia de comportamiento hertziano [26, 27, 36, 48]. Sin embargo en el caso de los óxidos no está muy clara la existencia de una región elástica reversible de comportamiento hertziano [36].

A pesar de que existe un cierto conocimiento acerca del comportamiento mecánico de los óxidos en escala nanométrica, no se ha realizado un estudio detallado del mecanismo de deformación cuando las fuerzas aplicadas son del orden de nanonewton. En particular, del mecanismo de deformación elástica a escala nanométrica bajo el efecto de una fuerza aplicada mediante un indentador de tamaño nanométrico.

1.4. Cuestiones abiertas y organización de la memoria

En resumen, algunas de las cuestiones que quedan abiertas en relación al problema de la deformación incipiente a escala nanométrica, que se tratan de resolver en esta memoria son:

- ¿Cuál es el papel que desempeñan los defectos superficiales en el comienzo de la plasticidad?
- ¿En qué momento de la deformación de una superficie se inicia realmente la plasticidad?
- ¿Cuándo tiene lugar el comienzo de la actividad de dislocaciones?
- ¿Cuál es el comportamiento de los óxidos en el régimen de deformación incipiente?

En el capítulo 2 se describe la técnica de nanoindentación con el AFM así como los sistemas experimentales empleados para la realización de los experimentos. También se detallan las muestras empleadas para el desarrollo del trabajo. El capítulo 3 se centra en comprender cuál es el efecto que una red ordenada de escalones tiene sobre las propiedades mecánicas de una superficie. En el capítulo 4 se estudia el efecto que el bombardeo iónico sobre superficies de oro tiene sobre sus propiedades mecánicas. Por último, en el capítulo 5 se caracteriza la superficie de un monocristal de $\text{TiO}_2(110)$, y se estudian detalladamente los distintos estadios de la plasticidad, incluyendo la región elástica. Se concluye el trabajo presentando los resultados más relevantes del trabajo de investigación desarrollado.

Referencias

- [1] F. Agulló López, C. R. A. Catlow, and P. D. Townsend.
Point Defects in Materials.
Academis Press, London, 1988.

1.4 Referencias

- [2] J. H. Schulman and W. D. Compton.
Color Centers in Solids.
Pergamon, Oxford, 1962.
- [3] J. P. Hirth and J. Lothe.
Theory of dislocations.
McGraw-Hill, New York, 1968.
- [4] M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando, and W. D. Nix.
Sample dimensions influence strength and crystal plasticity.
Science, 305:986–989, 2004.
- [5] W. W. Gerberich, W. M. Mook, C. R. Perrey, C. B. Carter, M. I. Baskes, R. Mukherjee,
A. Gidwani, J. Heberlein, P. H. McMurryc, and S. L. Girshi.
Superhard silicon nanospheres.
J. Mech. Phys. Solids, 51:979–992, 2003.
- [6] W. D. Callister Jr.
Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.
Ed. Reverté, S.A., España, 1997.
- [7] A. Gouldstone, N. Chollacoop, M. Dao, J. Li, A. M. Minor, and Y. L. Shen.
Indentation across size scales and disciplines: Recent developments in experimentation and
modeling.
Acta Mater., 55:4015–4039, 2007.
- [8] J. C. M. Li.
Petch relation and grain boundary sources.
Trans. Metall. Soc. AIME, 227:239–247, 1963.
- [9] E. T. Lilleodden, J. A. Zimmerman, S. M. Foiles, and W. D. Nix.
Atomistic simulations of elastic deformation and dislocation nucleation during nanoinden-
tation.
J. Mech. Phys. Solids, 51:901–20, 2003.
- [10] B. R. Lawn, N. P. Padture, H. Cai, and F. Guiberteau.
Making ceramics ‘ductile’.
Science, 263:5150, 1994.
- [11] P. Gumbsch, S. Taeri-Baghdadrani, D. Brunner, W. Sigle, and M. Ruhle.
Plasticity and an inverse brittle-to-ductile transition in strontium titanate.
Phys. Rev. Lett., 87:085505, 2001.
- [12] S. D. Kevan.

- Evidence for a new broadening mechanism in angle-resolved photoemission from Cu(111).
Phys. Rev. Lett., 50:526, 1983.
- [13] K. L. Johnson.
Contact Mechanics.
Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.
- [14] T-Tsuru and Y. Shibutani.
Anisotropic effects in elastic and plastic deformation under (001), (110) and (111) nanoindentation of Al and Cu.
Phys. Rev. B, 75:035415, 2007.
- [15] J. Li, K. J. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip, and S. Suresh.
Atomistic mechanisms governing elastic limit and incipient plasticity in crystals.
Nature (London), 418:307, 2002.
- [16] J. D. Kiely, R. Q. Hwang, and J. E. Houston.
Effect of surface steps on the plastic threshold in nanoindentation.
Phys. Rev. Lett., 81:4424, 1998.
- [17] A. Gouldstone, H. J. Koh, K. Y. Zeng, A. E. Giannakopoulos, and S. Suresh.
Discrete and continuous deformation during nanoindentation of thin films.
Acta Mater., 48:2277–2295, 2000.
- [18] A. Gouldstone, K. Van Vliet, and S. Suresh.
Simulation of defect nucleation in a crystal.
Nature, 411:656, 2001.
- [19] J. A. Zimmerman, C. L. Kelchner, P. A. Klein, J. C. Hamilton, and S. M. Foiles.
Surface step effects on nanoindentation.
Phys. Rev. Lett., 87:165507, 2001.
- [20] K. J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip, and S. Suresh.
Quantifying the early stages of plasticity through nanoscale experiments and simulations.
Phys. Rev. B, 67:104105, 2003.
- [21] W. C. Oliver and G. M. Pharr.
Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.
J. Mater. Res., 7:1564–1580, 1992.
- [22] G. Binnig, C. F. Quate, and Jh. Gerber.
Atomic force microscope.
Phys. Rev. Lett., 56(5):930, 1986.

1.4 Referencias

- [23] N. A. Burnham and R. J. Colton.
Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope.
J. Vac. Sci. Technol. A, 7:2906–2913, 1989.
- [24] A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, T. R. Albrecht, and C. F. Quate.
Forces in atomic force microscopy in air and water.
Appl. Phys. Lett., 54:2651–2653, 1989.
- [25] W. A. Ducker, T. J. Senden, and R. M. Pashley.
Direct measurements of colloidal forces using an atomic force microscope.
Nature, 353:239–241, 1991.
- [26] F. M. Terán Arce, G. Andreu Riera, P. Gorostiza, and F. Sanz.
Atomic-layer expulsion in nanoindentations on an ionic single crystal.
Appl. Phys. Lett., 77:839, 2000.
- [27] T. Filleter, S. Maier, and R. Bennewitz.
Atomic-scale yield and dislocation nucleation in KBr.
Phys. Rev. B, 73:155433, 2006.
- [28] A. Asenjo, M. Jafaar, E. Carrasco, and J. M. Rojo.
Dislocation mechanisms in the first stage of plasticity of nanoindented Au(111) surfaces.
Phys. Rev. B, 73:075431, 2006.
- [29] J. D. Kiely and J. E. Houston.
Nanomechanical properties of Au(111), (001), and (110) surfaces.
Phys. Rev. B, 57:12588, 1998.
- [30] O. Rodríguez de la Fuente, J. A. Zimmerman, M. A. González, J. de la Figuera, J. C. Hamilton, W. W. Pai, and J. M. Rojo.
Dislocation emission around nanoindentations on a (001) FCC metal surface studied by scanning tunneling microscopy and atomistic simulations.
Phys. Rev. Lett., 88:036101, 2002.
- [31] E. Carrasco, O. Rodríguez de la Fuente, M. A. González, and J. M. Rojo.
Dislocation cross slip and formation of terraces around nanoindentations in Au(001).
Phys. Rev. B, 68:180102, 2003.
- [32] F. R. N. Nabarro.
Theory of crystal dislocations.
Dover, New York, 1987.

- [33] A. M. Minor, S. A. Syed Asif, Z. Shan, E. A. Stach, E. Cyrankowski, T. J. Wyrobek, and O. L. Warren.
A new view of the onset of plasticity during the nanoindentation of aluminium.
Nature Mater., 5:697, 2006.
- [34] J. Fraxedas, S. Garcia-Manyes, P. Gorostiza, and F. Sanz.
Nanoindentation: Toward the sensing of atomic interactions.
Proc. Nat. Am. Soc., 99:5228–5232, 2002.
- [35] M. M. Biener, J. Biener, A. M. Hodge, and A. V. Hamza.
Dislocation nucleation in BCC Ta single crystals studied by nanoindentation.
Phys. Rev. B, 76:165422, 2007.
- [36] T. Scholz, J. Muñoz-Saldaña, M. V. Swain, and G. A. Schneider.
Indentation size effect in barium titanate with spherical tipped nanoindenters.
App. Phys. Lett., 88:091908, 2006.
- [37] V. Navarro, O. Rodríguez de la Fuente, A. Mascaraque, and J. M. Rojo.
Uncommon dislocation processes at the incipient plasticity of stepped gold surfaces.
Phys. Rev. Lett., 100:105504, 2008.
- [38] C. L. Kelchner, S. J. Plimpton, and J. C. Hamilton.
Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation.
Phys. Rev. B, 58:11085, 1998.
- [39] B. Luan and M. O. Robbins.
The breakdown of continuum models for mechanical contacts.
Nature, 435:929, 2005.
- [40] J. J. Vlassak and W. D. Nix.
Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments.
J. Mech. Phys. Solids, 42:1223, 1994.
- [41] T. A. Michalske and J. E. Houston.
Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts.
Acta Mater., 46:391, 1998.
- [42] S. G. Corcoran, R. J. Colton, E. T. Lillodden, and W. W. Gerberich.
Anomalous plastic deformation at surfaces: Nanoindentation of gold single crystals.
Phys. Rev. B, 55:R16057, 1997.
- [43] J. Knap and M. Ortiz.
Effect of indenter-radius size on Au(001) nanoindentation.

1.4 Referencias

- Phys. Rev. Lett.*, 90:226102, 2003.
- [44] B. R. Lawn.
Fracture of Brittle Solids.
Univ. Press Cambridge, Cambridge, 1993.
- [45] Y. W. Rhee, H. W. Kim, Y. Deng, and B. R. Lawn.
Brittle fracture versus quasi plasticity in ceramics: A simple predictive index.
J. Am. Ceram. Soc., 84:561, 2001.
- [46] J. Woirgard, C. Thomas, J. C. Guirard, and V. Audurier.
Study of the mechanical properties of ceramic materials by the nanoindentation technique.
J. Europ. Ceram. Soc., 18:2297–2305, 1998.
- [47] C. Kearney, Z. Zhao, B. J. F. Bruet, R. Radovitzky, M. C. Boyce, and C. Ortiz.
Nanoscale anisotropic plastic deformation in single crystal aragonite.
Phys. Rev. Lett., 96(25):255505, 2006.
- [48] A. Richter, I. Gheewala, R. Smith, S. D. Kenny, J. Valdez, and K. Sickafus.
Changes in the mechanical properties of irradiated MgO(100) crystals investigated by nanoindentation and computer simulation.
Journal of Nuclear Materials, 382:1764, 2008.

Capítulo 2

Sistema experimental

La herramienta principal del trabajo desarrollado durante la tesis doctoral es el microscopio de fuerzas atómicas (AFM). Parte de este capítulo se dedica a la descripción del mismo, su funcionamiento y sus componentes. En particular, se explica la utilización del AFM como herramienta para realizar nanoindentaciones. Se describe la metodología llevada a cabo para la obtención de las curvas de fuerza vs penetración, así como la información que puede extraerse de ellas. Asimismo, se describen las muestras utilizadas a lo largo de la tesis y los métodos de limpieza empleados. Por último se describe brevemente el bombardeo iónico como técnica de modificación controlada de superficies.

2.1. Microscopio de fuerzas atómicas. Descripción y funcionamiento

El microscopio de fuerzas atómicas se desarrolló en 1986 [1] por Binnig, Quate y Gerber. Ese mismo año Binnig y Rohrer recibieron el premio nobel por el descubrimiento del microscopio de efecto túnel a principios de los años 80 [2]. Esta invención fue seguida por el amplio desarrollo de toda una familia de técnicas con un fundamento físico similar: una sonda o punta se coloca muy cerca de la superficie de una muestra y a partir de la interacción entre la sonda y la superficie se obtiene información sobre ésta última. Este grupo de técnicas se conoce como microscopía de campo próximo. La gran ventaja que el microscopio de fuerzas presenta respecto a los otros microscopios es que permite la medición de muestras que no sean conductoras.

La familia de microscopios de campo próximo, abrieron un amplio espectro de posibilidades en el campo de la nanotecnología: no sólo permiten caracterizar los materiales a escala nanométrica e incluso atómica en algunos casos, si no que además permiten manipular las superficies en esta escala. Con la punta se puede modificar la superficie, moviendo material de un punto a otro de la muestra e incluso átomo a átomo [3]; realizando electroquímica con la punta para crear estructuras sobre la superficie, como por ejemplo con la técnica de oxidación local [4, 5]; depositando material de la punta a la muestra al aplicar un campo eléctrico entre ambos [6, 7] etc.

Poco tiempo después de la invención del AFM, en el campo de la Biología también se abrió un amplio espectro de posibilidades con la aparición del AFM. Con este instrumento fueron capaces de observar con resolución molecular materia biológica no conductora complejos de DNA, una bicapa fosfolipídica, y un cristal de enzimas [8]. El AFM también permite medir en ambientes acuosos lo que es muy apropiado para la Biología en la que en muchos casos es el medio natural. Las aplicaciones del AFM en líquido son muy variadas: permite la resolución de problemas estructurales y la caracterización mecánica de proteínas y estructural [9], como el desplegamiento de proteínas [10], detectar el funcionamiento de proteínas in situ [11] y manipular proteínas individuales.

La propiedad más interesante del AFM como herramienta en el campo de la nanociencia es que permite medir las fuerzas que se aplican sobre la muestra con la punta. En 1989, tres años después de la invención del AFM, varios grupos de investigación desarrollaron una configuración del AFM que permitía la medición de fuerzas con una resolución de hasta 1 nanonewton (nN). Esto se realizó en un entorno ambiental [12] y en líquidos [13, 14]. Así el AFM les permitía estudiar las propiedades nanomecánicas de la muestra y las interacciones existentes entre punta y muestra. Desde entonces el AFM es una herramienta comúnmente utilizada en el estudio

2.1 Microscopio de fuerzas atómicas. Descripción y funcionamiento

de las propiedades mecánicas de los materiales a escala nanométrica mediante la técnica de la nanoindentación [15–18].

Gracias a la técnica de la *nanoindentación* el AFM permite medir el comportamiento elástico y plástico además de los parámetros que describen el comportamiento mecánico como son por ejemplo la dureza del material, el límite elástico, el módulo de Young, etc. Con la nanoindentación se indenta el material con una punta que en su extremo se puede considerar una esfera de radio nanométrico. Al indentar se alcanzan penetraciones de 1-100 nm. Esta técnica proporciona acceso experimental a la influencia que los efectos de tamaño puedan ejercer sobre las propiedades mecánicas del material en esta escala.

Además con el AFM se pueden ver los efectos creados sobre la superficie como consecuencia de la indentación con la misma punta que se usó para indentar. En materiales cristalinos la nanoindentación se puede emplear para caracterizar la nucleación de dislocaciones en los estadios iniciales de la deformación plástica. Se pueden tomar imágenes de la superficie y observar las terrazas creadas y otros tipos de defectos creados después de indentar [18–20]. La aparición de terrazas sobre la superficie después de indentar se identifica con la creación de dislocaciones [21, 22]. Algunos de los efectos de creación de dislocaciones se pueden identificar también en las curvas de fuerza *vs* penetración como saltos abruptos o discontinuidades [23–25].

En los apartados 2.1.1 y 2.1 del capítulo presente se explica detalladamente el funcionamiento del AFM y las distintas partes que lo componen.

2.1.1. Funcionamiento del AFM

De forma simplificada se puede decir que el funcionamiento del AFM está basado en las fuerzas de interacción que existen entre una punta como elemento sensor y la superficie de un material. El extremo de la punta recorre la región de la superficie a caracterizar para así hacerse una idea de su relieve. Cuanto menor sea su radio, mayor será la resolución lateral obtenida. La punta está montada al final de un fleje denominado *micropalanca*. Cuando la punta experimenta fuerzas de interacción, la micropalanca que la sostiene se deflectará tanto más cuanto mayores sean dichas fuerzas.

Las fuerzas de interacción entre la punta y la superficie en estudio se aprovechan para obtener información física (estructural, composicional, eléctrica, magnética, mecánica, etc) acerca de la superficie de la muestra. Para cuantificar estas fuerzas, debe existir una magnitud física que sea sensible a las interacciones y para la que sea posible medir sus cambios con algún tipo de dispositivo experimental. Los ejemplos más corrientes de dicha magnitud o propiedad física son:

la deflexión de la micropalanca, la amplitud de vibración de la micropalanca y la frecuencia de resonancia. La elección de esta magnitud determinará el modo de trabajo del AFM, (véase el apartado 2.1.3).

El usuario elige un valor o *setpoint* de la propiedad física al comenzar a trabajar. A medida que la punta barre un área determinada de la muestra (gracias a los *piezoeléctricos*, descritos con más detalle en el apartado 2.1.2) encuentra cambios en la topografía que supondrán cambios en la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. Estos cambios en la fuerza de interacción, implican cambios en la propiedad física que se desea mantener constante (cambios en la deflexión, en la amplitud de oscilación etc). Como parte de la electrónica del AFM, existe un sistema de retroalimentación (*feedback*) que se ocupa de mantener constante el valor elegido para la magnitud física sensible a las fuerzas.

El sistema de retroalimentación ordenará acercar o alejar la punta de la muestra para recuperar el valor inicial de dicha magnitud. El movimiento entre la punta y la muestra se realiza gracias a unas cerámicas piezoeléctricas, o simplemente *piezoeléctricos* o *piezos* (véase apartado 2.1.2), acopladas a la muestra (o a la punta, según sea la configuración de cada AFM). Éstas recibirán una señal de voltaje proveniente del sistema de retroalimentación para estirarse o contraerse de tal manera que la propiedad física elegida como elemento sensor se mantenga constante.

Los voltajes aplicados a los piezos se recogen en un ordenador que los transforma en desplazamientos acorde a la calibración de los piezoeléctricos 2.1.2. De esta forma es posible construir un mapa topográfico de la muestra en las tres direcciones espaciales. Los mapas topográficos o imágenes del AFM, suelen representar las alturas en una escala de color que el usuario elige. Normalmente el convenio más empleado, es aquél en el que los colores más claros representan los elementos de mayor altura y los más oscuros los más bajos. Salvo que se indique lo contrario, a lo largo de este trabajo se utilizará dicho criterio.

La mayor parte de este trabajo se ha realizado en el Grupo de Física de Superficies del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense.

A lo largo de este trabajo se han utilizado dos tipos de microscopios todos ellos de distintas marcas comerciales. Para la parte de indentaciones se ha trabajado con microscopios de las marcas *Digital Instruments*, modelo *Nanoscope IV* del Centro de Microscopía perteneciente al CAI de la Universidad Complutense, y *Nanotec*, modelo *Dulcinea* del grupo de Superficies, ambos en condiciones ambientales. En todos los casos las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

2.1 Microscopio de fuerzas atómicas. Descripción y funcionamiento

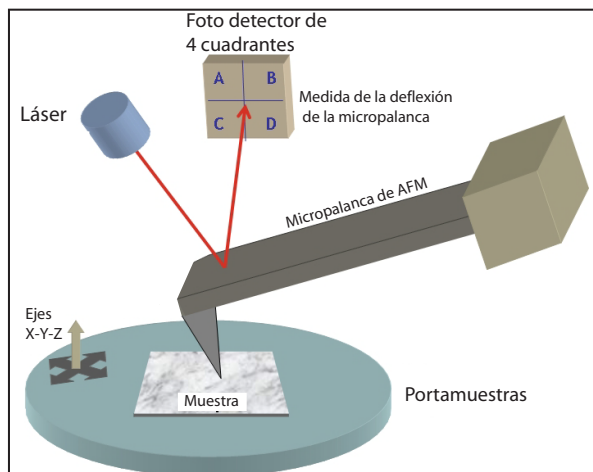


Figura 2.1: Esquema de la cabeza del AFM con la muestra y la punta.

A continuación se explicarán de manera detallada las partes principales del AFM, y su funcionamiento en aire. Se ha trabajado en modos de contacto y con modulación en amplitud que se explicarán más detalladamente en el apartado 2.1.3.

2.1.2. Componentes básicos del microscopio de fuerzas atómicas

Un AFM se divide fundamentalmente en tres partes: la cabeza, los piezoeléctricos y la electrónica. La electrónica del AFM no se explicará de forma específica ya que su funcionamiento no es relevante para el trabajo desarrollado a lo largo de la tesis. En la cabeza se sitúan la muestra que se desea medir y el elemento sensor, es decir la punta del AFM. Dada la importancia del elemento sensor en el funcionamiento óptimo del AFM, se tratará de forma independiente en el subapartado 2.1.2. En la figura 2.8 se pueden observar los componentes básicos de la cabeza. La muestra se coloca en el portamuestras, debajo de la punta. Los piezoeléctricos que desplazan la muestra en las direcciones X , Y y Z , se sitúan normalmente debajo de la muestra, aunque en algunos casos están situados en el fleje que soporta la micropalanca.

Punta y micropalanca

La punta y la micropalanca (*cantilever*), son elementos cruciales en el funcionamiento del AFM ya que son los elementos sensores. Son los responsables fundamentales a la hora de determinar la resolución del instrumento. El radio de la punta limitará la resolución lateral de las imágenes tomadas. Cuanto menor sea el radio del extremo de la punta mayor será la resolución

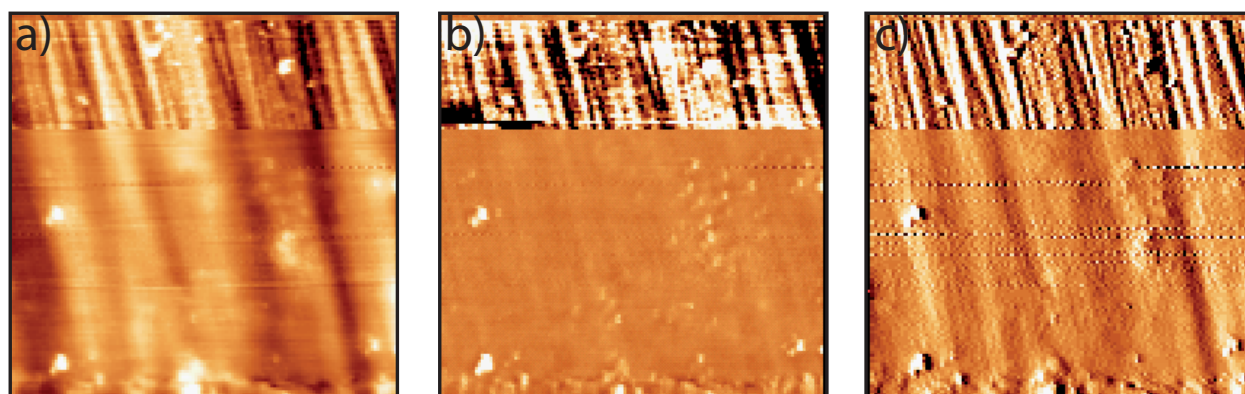


Figura 2.2: Imágenes de AFM de un sustrato de diamante con modulación en amplitud de (a) topografía, (b) señal de desfase y (c) señal de amplitud. La parte superior de la imagen presenta una alta resolución lateral mientras que ésta se ha perdido en la parte inferior. Esto es debido a que durante el barrido, alguna impureza proveniente de la muestra se ha adherido al extremo de la punta y ha aumentado su radio.

de las imágenes tomadas. En ocasiones puede ocurrir que mientras se está trabajando con el AFM, la punta recoja alguna impureza de la muestra que quede adherida a la punta. En este caso el radio de la punta aumenta varios nanómetros y la resolución de la imagen empeorará. Un ejemplo de este efecto puede verse en la figura 2.2 de un sustrato de diamante. En la parte inferior de las imágenes de esta figura se observa una pérdida de resolución debido a la adherencia de alguna impureza en la punta.

Cuando una fuerza actúa sobre la punta, la micropalanca sobre la que está adherida se deflecta. Cuánto más fácil de deflectar o menos rígida sea la micropalanca, más fácilmente se detectarán las fuerzas entre punta y muestra. Es decir, la rigidez de la micropalanca determinará la sensibilidad del sistema a las fuerzas de interacción. La rigidez de la micropalanca viene determinada por el material por el que está formado y por su geometría. El parámetro que aporta información sobre esta magnitud es la constante de fuerza normal o constante del muelle, k .

La geometría de la micropalanca determinará dos parámetros importantes: la constante de fuerza normal, k , y la frecuencia natural de resonancia o de vibración de la micropalanca, f_0 . Como se ha explicado interesa que la micropalanca se deflecte lo máximo posible ante la acción de una fuerza externa. Cuanto menos rígida sea, mayor será la sensibilidad ante las fuerzas de interacción. Sin embargo, también hay que tener en cuenta que para evitar que la micropalanca entre en resonancia, su frecuencia de resonancia ha de ser superior a vibraciones externas. Por ejemplo la frecuencia de resonancia de las vibraciones típicas de los edificios está en torno a 100

2.1 Microscopio de fuerzas atómicas. Descripción y funcionamiento

Hz.

La frecuencia de resonancia viene dada por la expresión [26]:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}} \quad (2.1)$$

en donde k es la constante de la fuerza normal de la micropalanca y m_0 es la masa efectiva de la misma. La relación k/m_0 debe ser lo mayor posible. Si k disminuye para obtener una micropalanca menos rígida, m_0 tendrá también que disminuir para que la frecuencia de resonancia sea lo suficientemente elevada.

La constante de fuerza normal para una micropalanca rectangular, viene dada por la expresión: $k = EWT^3/4L^3$, donde E es el módulo de Young del material del que esté hecho la micropalanca; W , L y T son la anchura, la longitud y el espesor de la micropalanca respectivamente. La anchura y la longitud se pueden determinar por microscopía óptica o electrónica, mientras que el espesor se puede determinar a partir de la ecuación 2.1 midiendo experimentalmente la frecuencia de resonancia y estimando la masa de la micropalanca a partir de sus dimensiones y de la densidad del material del que está hecho. En general las puntas comerciales vienen caracterizadas con un valor de la k proporcionada por el fabricante, aunque el error relativo estimado suele ser muy grande.

La micropalanca se modeliza como un muelle de masa puntual que obedece la ley de Hooke:

$$F = -k \cdot x \quad (2.2)$$

En dicha expresión, x es la deflexión de la micropalanca respecto de su posición de no interacción y k es la constante de fuerza normal. Así cuando la punta experimente una fuerza F la micropalanca se deflectará x .

Para las puntas comerciales de silicio empleadas en este trabajo con forma rectangular, los valores de los parámetros geométricos de las micropalancas utilizadas han sido:

$$L=125 \pm 10 \mu m$$

$$W=4 \pm 1 \mu m$$

$$T= 30.0 \pm 7.5 \mu m$$

y los valores de la constantes de fuerza normal de la micropalanca: $k = 40 \text{ N/m}$.

Se ha utilizado también una punta de diamante con aplicación específica para realizar indentaciones. La punta está fabricada con un monocristal de diamante con forma de tetraedro regular. Está pegada sobre una micropalanca de acero inoxidable cuya constante de fuerza normal nominal, es: $k=223 \text{ N/m}$. Se trata de una punta especial con aplicación específica para

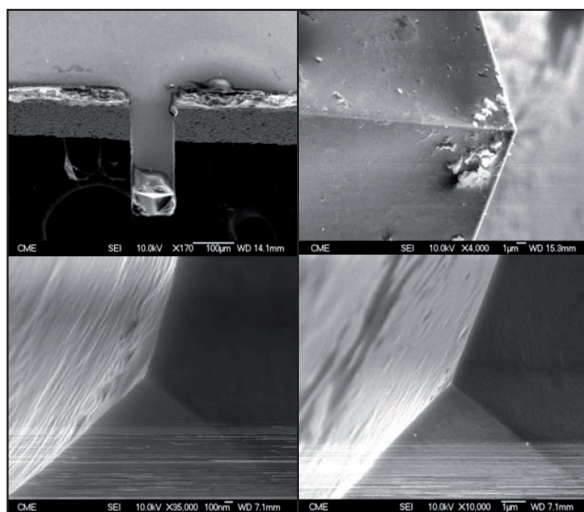


Figura 2.3: Imágenes de SEM de la punta de diamante. a) se puede observar la micropalanca de acero inoxidable con la punta de diamante pegada en el extremo. En b) se observa la punta de perfil. En c) y d) se puede observar la punta vista desde arriba y se distinguen los tres planos del tetraedro que forma la punta. Las líneas borrosas de la parte inferior son debidas a efectos de carga.

realizar indentaciones. Para indentaciones pequeñas, el extremo de la punta se puede aproximar a una semiesfera de radio, R : $R \approx 45 \pm 10$ nm. En la figura 2.3 se pueden observar imágenes de la punta de diamante tomadas con un microscopio electrónico de barrido.

Cabeza del microscopio de fuerzas atómicas. Sistema óptico de detección.

En la cabeza del AFM se sitúan el elemento sensor, la punta, y la muestra en estudio y el sistema óptico de detección de las interacciones entre punta y muestra.

El sistema óptico que detecta los cambios en la propiedad física sensible a las fuerzas de interacción entre la punta, la muestra está compuesto por un láser y un fotodiodo. El fotodiodo es el sistema que va a permitir medir las fuerzas entre la punta y la muestra, a partir de las deflexiones experimentadas por la micropalanca como consecuencia de las fuerzas de interacción. El haz del láser se hace incidir sobre la cara anterior de la micropalanca y su reflejo se recoge sobre un fotodiodo que está segmentado en cuatro partes. Midiendo diferencias en la señal del haz incidente entre distintas partes del fotodiodo, se pueden determinar parámetros como son la deflexión de la micropalanca, movimientos de torsión, la amplitud media de oscilación de la micropalanca, el desfase de la oscilación respecto a la señal excitadora, etc. Como ya se ha

2.1 Microscopio de fuerzas atómicas. Descripción y funcionamiento

mencionado, la deflexión de la micropalanca se puede relacionar con las fuerzas normales y la torsión de la micropalanca está relacionada con las fuerzas laterales o de fricción. La deflexión de la micropalanca se determina como: $F_N = (A + B) - (C + D)$ y la señal lateral, F_L , como: $F_L = (A + C) - (B + D)$ (imagen del fotodiodo en la figura 2.8).

Además del sistema óptico, se han empleado otros sistemas para la detección de los cambios en la deflexión o vibración de la micropalanca. Binnig, Quate y Gerber emplearon un STM para medir los desplazamientos. Situaban la punta del STM sobre la micropalanca del AFM, y mediante variaciones de la corriente túnel, eran capaces de medir la deflexión de la micropalanca [1]. También se emplearon otros métodos de detección basados en interferometría óptica [27, 28] o en materiales piezoresistivos [29].

Piezoeléctricos

Los piezoeléctricos permiten el movimiento de la muestra (o la punta, según la configuración del microscopio) en las tres direcciones del espacio.

Un piezoeléctrico es un material al que al aplicar una diferencia de potencial entre lados opuestos responde con una expansión o compresión en función de la polaridad del pulso. También al aplicar una tensión mecánica se produce una respuesta eléctrica creándose cargas de signo opuesto en los lados. Como ejemplos de este tipo de materiales están el cuarzo, o titanato de bario y algunas cerámicas.

Para los microscopios de fuerzas atómicas con los que se ha trabajado en aire en esta tesis doctoral, el sistema piezoeléctrico consiste en un tubo segmentado cuyas secciones que van a poder ser operadas de forma independiente [30]. Esto posibilitará el desplazamiento en los tres ejes espaciales en función del voltaje aplicado a cada sección del tubo, ya que cada segmento piezoeléctrico permite el movimiento en un sentido u otro de los ejes X, Y, y Z.

Para el barrido de una determinada área, $l_X \cdot l_Y$ de la muestra se determina un “eje rápido” del piezo, al que se aplica una señal oscilante, T_X que mueve el piezo en una línea de longitud l_X de forma periódica. El eje perpendicular al anterior en el plano de la muestra será el eje lento y aplicará un voltaje también periódico pero de periodo $T_Y = N \cdot T_X$. Así la punta barrerá el área elegida recorriendo N líneas de longitud l_Y . El piezo Z estará controlado por el sistema de retroalimentación y realizará los movimientos verticales de la punta sobre la muestra. Para el AFM de la marca *Digital* se ha utilizado un escáner cuyo rango máximo de trabajo es de $12 \mu m$.

El principal problema que presentan los piezoeléctricos es la no linealidad y deriva de los mismos. El material piezoeléctrico no responde de manera lineal a los voltajes aplicados y su desplazamiento dependerá del tiempo [31, 32]. Este problema se corrige en tiempo real mediante

un *software* apropiado que tiene en cuenta la dependencia del desplazamiento con el voltaje aplicado y el tiempo, de forma que las imágenes que se obtienen tienen un error inferior al 5 por ciento. Debido a que los valores de los parámetros empleados en la corrección cambian con el tiempo, es conveniente realizar una calibración del sistema piezoeléctrico cada poco tiempo para actualizar los parámetros relacionados con los fenómenos de no linealidad y deriva.

2.1.3. Modos de trabajo

El modo de funcionamiento en el que se trabaje, dependerá de la propiedad física que el circuito de retroalimentación vaya a mantener constante con el objetivo de controlar las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra. Los modos más extendidos son:

- **Modo de contacto**, en el que se mantiene constante la deflexión de la micropalanca.
- **Modo dinámico de modulación en amplitud**, en el que se mantiene constante la amplitud de oscilación.
- **Modo dinámico de modulación en frecuencia**, en el que se mantiene constante los cambios en la frecuencia de resonancia de la micropalanca.

Modo de contacto.

El modo de contacto es el más sencillo de todos los modos que existen. En este modo la magnitud física que se controla es la deflexión de la micropalanca. Para medir la topografía de la muestra, la punta del AFM está en contacto con la superficie de la muestra. Según sea la fuerza que la punta ejerza contra la muestra, la micropalanca se deflectará más o menos. Manteniendo el contacto la punta barrerá un área determinada de la muestra. Cuando la punta se encuentra con una depresión o un valle en la superficie, experimentará una deflexión hacia arriba o hacia abajo respectivamente. Como consecuencia, el reflejo del haz láser en la parte anterior de la micropalanca cambiará su posición al incidir en el fotodiodo. De esta manera el circuito de retroalimentación detecta los cambios en la deflexión de la micropalanca y enviará señales de voltaje a los tubos piezoeléctricos para que éstos se estiren o se contraigan y se recupere la deflexión de trabajo o *setpoint* elegida inicialmente. La rapidez con la que el circuito de retroalimentación responda a los cambios en la deflexión para mantenerla constante depende de las ganancias proporcional e integral de la electrónica. La deflexión de la micropalanca, x , es proporcional a la fuerza de interacción entre la punta y la superficie, F_{t-s} , considerando la micropalanca como un muelle de constante elástica, k : $F_{t-s} = -k \cdot x$.

2.1 Microscopio de fuerzas atómicas. Descripción y funcionamiento

El requisito básico para poder tomar imágenes en el modo de contacto es que la fuerza que la micropalanca ejerce sobre la muestra sea menor que la fuerza de enlace de los átomos en la punta y en la muestra [1]. En caso contrario, en su recorrido sobre la muestra, la punta rompería los enlaces de los átomos sobre la superficie dejándola modificada. Las constantes de fuerza interatómica suelen ser del orden de 10 a 100 N/m aunque en muestras biológicas pueden llegar a ser de 0.1 N/m. Así, las constantes elásticas de las micropalancas empleadas en modo de contacto suelen estar en un rango de valores de 0.01-5 N/m [33].

De los modos de trabajo existentes, éste es el modo que mejor resolución puede dar ya que al estar en contacto directo con la superficie la punta es más sensible a las interacciones con la muestra. En este modo, se puede obtener con relativa facilidad la periodicidad atómica o molecular de la superficie de la muestra. Para ello es necesario que la punta posea un radio lo más pequeño posible y que la calidad estructural y la limpieza de la muestra sean muy elevadas. Una opción que puede mejorar la resolución del sistema es la de reducir la temperatura con el objetivo de disminuir el ruido térmico, y así facilitar la obtención de resolución atómica [34].

Por el contrario, el modo de contacto tiene la desventaja de que, al estar en contacto permanentemente con la superficie de la muestra, la fricción existente puede desgastar tanto la punta como la muestra en función de la velocidad de barrido o del número de veces que la punta recorra la misma línea [35]. Así el radio de la punta aumenta progresivamente dando lugar a una peor resolución en las imágenes. Además, si la muestra es blanda la propia punta puede modificar la superficie o incluso desplazar material de un lado a otro según la punta barre el área elegida de la muestra. Para evitar estos problemas se introdujeron los modos dinámicos de trabajo con el AFM en los que la punta no está en contacto con la muestra o solamente en contacto intermitente.

Modos dinámicos: modulación en amplitud y modulación en frecuencia

Para evitar el problema de la modificación tanto de la punta como de la muestra al trabajar en el modo en contacto, se desarrollaron los modos dinámicos de trabajo del AFM. Estos modos de trabajo se describieron ya en el primer artículo de Binnig, Quate y Rohrer [1]. Fue, sin embargo, en 1987 cuando Martin *et al* [36] operaron por primera vez el AFM haciendo oscilar la micropalanca por encima de la superficie cerca de su frecuencia de resonancia a una amplitud determinada. Este modo de trabajo se denomina modulación en amplitud (*amplitude modulation* o AM-AFM). Al trabajar con modulación en amplitud la propiedad física que se mantiene constante para controlar las fuerzas de interacción es la amplitud de oscilación. La punta se hace vibrar cerca de su frecuencia natural de resonancia aplicando un voltaje sinusoidal a un piezoeléctrico que se sitúa sobre la punta. Cuando la punta se acerca a la superficie, las fuerzas

de interacción entre punta y muestra provocan una amortiguación en la amplitud. El sistema de retroalimentación actúa estirando o contrayendo los piezoeléctricos de tal manera que se recupera la amplitud de oscilación elegida como valor de trabajo (*setpoint*). A partir de los voltajes enviados a los piezos se obtiene un mapa topográfico de la muestra.

En el modo de modulación en frecuencia (*frequency modulation* o FM-AFM), o también llamado *non contact*, el parámetro que la retroalimentación controla es el cambio de frecuencia de la micropalanca respecto a la frecuencia de resonancia libre manteniéndose constante la amplitud de oscilación.

Con el modo de modulación de amplitud se suele trabajar en aire o líquidos, mientras que en el modo de modulación de frecuencia se trabaja en condiciones de ultralto vacío. Esto es así debido al alto factor de calidad de la micropalanca. Si se trabajara en ultralto vacío en el modo AM-AFM la respuesta de la micropalanca al sistema de retroalimentación (para mantener la amplitud constante), sería muy lenta. Si se trabajara con el modo FM-AFM en aire o en líquidos, la respuesta sería también muy lenta. Esto es debido al doble sistema de retroalimentación que posee el modo FM-AFM para mantener la amplitud y el cambio de frecuencia constantes.

En este trabajo se ha trabajado mayoritariamente en el modo de modulación en amplitud en aire y en modo de contacto. Salvo mención explícita, las imágenes que se muestran a lo largo del trabajo han sido tomadas en AM-AFM.

2.1.4. Imágenes de AFM

Las imágenes de AFM se representan como mapas bidimensionales en donde los ejes X e Y representan las dimensiones laterales del área barrida sobre la superficie. Cada coordenada (X,Y) tiene un valor numérico asociado que representa la altura, Z , medida en ese punto de la superficie.

Una forma de representar las superficies exploradas es mediante imágenes bidimensionales en los que se representa la altura Z en una escala de color en la que cada color representa una altura. A menudo, se suelen representar los colores claros como las alturas mayores y los colores oscuros como la menores. Otra manera de representar las imágenes es de forma tridimensional según los ejes X , Y y Z . Los valores de la longitud, tanto para los ejes X e Y como para la altura Z , dependen de la calibración de los piezoeléctricos, como se explicará en el apartado 2.2.2.

A lo largo del trabajo desarrollado en esta tesis se han representado las imágenes como bidimensionales y se ha empleado una escala de color en tonos naranjas. Además se ha utilizado el programa de análisis de imágenes *WSxM* de la empresa *Nanotec* [37].

2.2 Curvas de fuerza frente a penetración

En el análisis de las secciones transversales o perfiles de las imágenes, se ha empleado la rugosidad RMS , (*root mean square*), R_{RMS} , que viene dada por la ecuación:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i,j} (h_{i,j} - \langle h \rangle)^2}{N}} \quad (2.3)$$

en donde i y j son los valores de las filas y columnas de la imagen, $h_{i,j}$ es el valor de la altura en cada punto (i,j) , $\langle h \rangle$ es el valor medio de las alturas y N el número total de puntos.

Y también se ha empleado la rugosidad pico a pico como la diferencia entre la mayor y la menor altura de una imagen.

2.2. Curvas de fuerza frente a penetración

Antes de introducir las curvas de fuerza frente a penetración o curvas de fuerza *vs* penetración o simplemente curvas de fuerza, se explica brevemente el tipo de fuerzas existentes entre la punta y la muestra.

2.2.1. Fuerzas relevantes entre punta y muestra

En función de su alcance, las fuerzas de interacción entre la punta del AFM y la superficie de la muestra se pueden separar en fuerzas de corto rango (décimas de nanómetro) y de largo rango (hasta 100 nm de distancia). Los tipos de fuerzas más relevantes para los modos de contacto y de modulación en amplitud con que se han trabajado en general son: fuerzas de tipo Van der Waals, fuerzas de repulsión de las nubes electrónicas, fuerzas de adhesión y fuerzas capilares. De forma general estas fuerzas tienen un origen de tipo electromagnético.

Las fuerzas que predominan en las interacciones entre la punta y la muestra con las de tipo Van der Waals. Este tipo de fuerzas son debidas a fluctuaciones instantáneas de los momentos dipolares de los átomos que, debido a la proximidad de unos respecto a otros, se polarizan mutuamente. Una descripción detallada de este tipo de fuerzas se puede encontrar en el libro de Israelachvili [38]. Considerando una geometría sencilla de punta esférica de radio R y una muestra plana, la expresión de la fuerza de Van der Waals es:

$$F_{t-s} = -\frac{HR}{6d^2} \quad (2.4)$$

en donde H es la constante de Hamaker y d la separación instantánea entre punta y muestra de la posición de equilibrio de la micropalanca. Si se aplicara un campo eléctrico entre la punta y la muestra se tendría que tener en cuenta el efecto de la micropalanca ya que ésta al ser

aproximadamente paralela a la superficie de la muestra, se comportaría como la placa de un condensador [39].

Entre las fuerzas de corto rango, destacan las fuerzas de repulsión debido al solapamiento de las nubes de electrones de los átomos de la punta del AFM y de los átomos de la superficie. También hay que tener en cuenta las fuerzas de repulsión o atracción debido a la proximidad de los núcleos y capas electrónicas de las capas internas de los átomos.

Si la muestra es hidrófila y se trabaja en condiciones ambientales, existe una monocapa de agua adsorbida tanto en la superficie de la muestra como de la punta del AFM. Esto provoca que se forme un cuello de agua cuando la punta y la muestra están muy próximas la una a la otra, por debajo de una distancia crítica. Este fenómeno da lugar a la aparición de fuerzas de adhesión. Cuando punta y muestra entran en contacto aparece una presión o carga que provoca un campo de tensiones en ambos cuerpos. El primero en proponer un modelo para estas deformaciones en función de la tensión aplicada fue Heinrich Rudolf Hertz en 1881. Su modelo describe el sistema de dos esferas elásticas en contacto cuando no existe adhesión. Este modelo se trata con más detalle en el apéndice C. Más adelante se propusieron correcciones a este modelo teniendo en cuenta la fuerza de adhesión. El modelo de Johnson-Kendall-Roberts (JKR) propone soluciones al problema de contacto entre dos cuerpos blandos, con valores del radio de la punta, R , elevados y altas fuerzas de adhesión [40]. El modelo de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) describe las soluciones al problema cuando los dos cuerpos son duros, los radios de contacto pequeños y fuerzas de adhesión pequeñas [41]. La aproximación JKR sería buena para muestras blandas, como las muestras biológicas, mientras que la DMT cuando existe contacto entre cuerpos que no se deforman y existe poca adhesión. Una generalización a estas distintas aproximaciones, la dieron Maugis y Muller *et al* [42]. A lo largo de este trabajo, para explicar el problema de dos cuerpos en contacto elástico, se empleará el modelo propuesto por Hertz, ya que se considera que las fuerzas de adhesión existentes no son significativas debido a que muestras estudiadas pueden considerarse inertes. Experimentalmente las curvas obtenidas ajustan de forma óptima a dicho modelo.

2.2.2. Métodos de calibración de los piezoeléctricos y el fotodiodo

La calibración de los piezoeléctricos depende del tamaño del área que se elija para realizar las medidas. Así, un mismo piezoeléctrico tiene diferentes valores de calibración según se midan regiones que sean un 80 % o un 10 % del área máxima del piezo. Para calibrar los piezos se miden muestras de tamaño conocido. Normalmente los parámetros que afectan a las direcciones de barrido paralelas a la superficie se calibran simultáneamente con una muestra de dimensiones laterales conocidas. Para calibrar piezos de rango muy pequeño se pueden utilizar muestras

2.2 Curvas de fuerza frente a penetración

limpias de mica o de grafito, cuya periodicidad atómica es relativamente fácil de obtener. Para piezos con rango más grande, las muestras patrón de calibración suelen ser muestras fabricadas por litografía. Para calibrar los piezos en la dirección vertical, si el rango de trabajo es del orden de nanómetros o inferior se suelen utilizar muestras con escalones monoatómicos de altura conocida. Y si el rango de trabajo es mayor, muestras fabricadas por litografía. Como ya se ha mencionado, debido a los efectos de no linealidad de los piezos y de histéresis es conveniente calibrar los piezos con cierta frecuencia, de un año por ejemplo.

El fotodiodo es el sistema que permite medir las fuerzas entre la punta y la muestra, a partir de las deflexiones experimentadas por la micropalanca como consecuencia de las fuerzas de interacción. Como ya se ha explicado en la sección 2.1.2, el fotodiodo mide las deflexiones en la micropalanca mediante los cambios en la posición del fotodiodo del haz láser reflejado en la cara anterior de la micropalanca. Experimentalmente se miden las deflexiones a través de señales de voltaje, por lo que hay que convertir los cambios en la posición de la reflexión (en unidades de voltaje) en las correspondientes unidades de distancia para poder interpretarlas como deflexiones. Conocido el valor de la constante de la micropalanca, se podrá finalmente obtener el valor de la fuerza de newtons o submúltiplos de newton.

Para calibrar el fotodiodo es necesaria una muestra de referencia que sea muy dura, por ejemplo diamante. Sobre la muestra de diamante se realizan las curvas de deflexión *vs* movimiento del piezo. El hecho de que el diamante sea una muestra tan dura implica que, cuando la punta está en contacto con la muestra, todo el desplazamiento del piezoeléctrico hacia la muestra se convierte en deflexión de la micropalanca. De esta manera se puede realizar una equivalencia de una distancia x en nanómetros recorrida por el piezoeléctrico con la deflexión en voltios. Así pues la pendiente, m [V/nm] de las curvas de deflexión *vs* movimiento del piezo es lo que se llama la *sensibilidad* del sistema.

2.2.3. Obtención experimental de las curvas de deflexión *vs* movimiento del piezo

Las curvas de deflexión *vs* movimiento del piezo son una representación de la respuesta de la micropalanca ante las fuerzas que actúan sobre ella, al acercarla a la muestra.

En el eje de las abscisas se representa el *movimiento del piezo*, Δ o Z , de alejamiento o de acercamiento de la punta hacia la muestra en la dirección perpendicular a la superficie. En el eje de las ordenadas se representa la *fuerza normal* o *deflexión*, X , que sufre la micropalanca como resultado de la reacción de la muestra a la fuerza que la propia punta ejerce sobre la misma.

Para obtener las curvas de fuerza frente a penetración, el sistema de retroalimentación se debe desactivar, ya que si no éste mantendría la distancia entre la punta y la muestra constante.

En la superficie de la muestra se elige el punto sobre el que se desean realizar las curvas de fuerza. Sobre el punto deseado, se para la punta. Se aplica una rampa de voltaje a los piezoeléctricos de tal manera que la punta se acerca a (o se aleja de) la muestra una distancia determinada. A medida que la punta se acerca a (o se aleja de) la muestra, se graban simultáneamente magnitudes físicas que cambian a medida que cambia la distancia entre la punta y la muestra. Algunos ejemplos de dichas magnitudes físicas son por ejemplo: la deflexión de la micropalanca, amplitud de oscilación (si la punta se mantiene oscilando mientras se realiza la curva), señal de desfase, corriente registrada entre punta y muestra etc. Existe un amplio espectro de señales que se pueden registrar a medida que la punta se acerca o se aleja de la muestra, cuya elección e interpretación dependerán de la creatividad del experimentador.

De esta manera se obtienen curvas de deflexión de la micropalanca medido en el fotodiodo (en unidades de voltios), en función del recorrido del piezoeléctrico cuyas unidades serán nanómetros. Estas curvas proporcionarán información directa de cómo es la interacción entre punta y muestra a medida que se van acercando. Se describe detalladamente de forma generalizada en el párrafo a continuación.

Cuando la punta está suficientemente lejos de la muestra, no existe ninguna fuerza de interacción por lo que la micropalanca no se defleca. Esto corresponde al punto (a) en la figura 2.4. Éste es el valor registrado en el fotodiodo el que se va a considerar como el origen de la deflexión y por tanto de las fuerzas. En la figura 2.4 el origen está marcado con un círculo azul. Cuando la punta está lo suficientemente cerca de la superficie como para que el gradiente de la fuerza, dF/dz , iguale o supere ligeramente la constante del muelle, k , se produce lo que se conoce como “salto al contacto” o “*jump to contact*”, punto (b) en la figura. Debido a las fuerzas atractivas de tipo Wan der Waals entre la punta y la muestra, la micropalanca se defleca de manera repentina de manera que la punta y la superficie entran en contacto.

Desde este punto según se sigue acercando la punta a la muestra, empezarán a entrar en juego las fuerzas repulsivas como son las fuerzas debido al solapamiento de las nubes electrónicas. La deflexión se produce entonces en sentido contrario (positiva), como se puede observar en el punto (e) de la figura 2.4. Al seguir acercando la punta a la muestra las fuerzas de repulsión seguirán aumentando, al igual que la deflexión de la micropalanca.

La curva de retracción o de alejamiento entre la punta y la muestra, no tiene por qué solapar con la curva de acercamiento. El punto en el que la punta se separa de la superficie suele aparecer algunos nanómetros más lejos que el punto en donde la punta saltó al contacto en la curva de ida. Esta histéresis en las curvas de fuerza se debe a las fuerzas de adhesión o capilaridad por

2.2 Curvas de fuerza frente a penetración

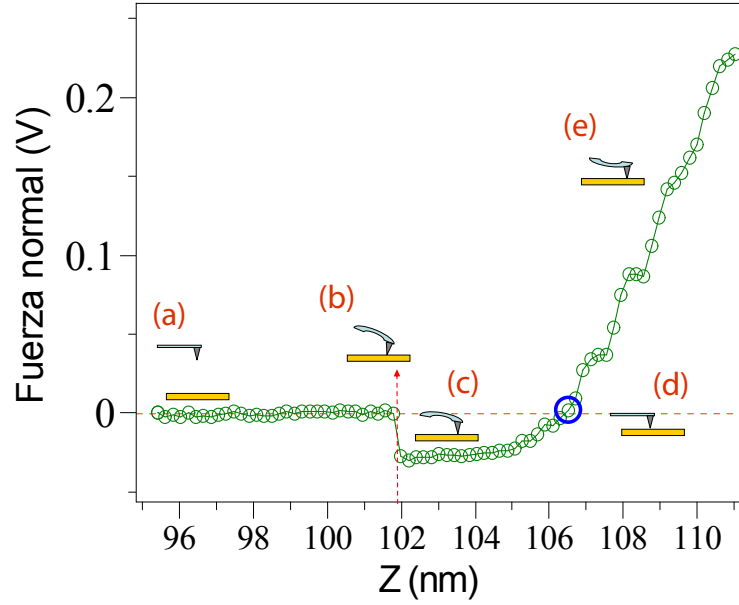


Figura 2.4: Representación de la evolución de la micropalanca al acercar la punta a la muestra mediante la curva de deflexión *vs* desplazamiento del piezo. En el punto marcado como (a) la punta y la muestra están muy alejadas, la punta no experimenta ninguna fuerza por lo que la micropalanca no se deflecta. En (b) la punta experimenta fuerzas de atracción por lo que salta bruscamente al contacto con la superficie. Este fenómeno se conoce como “salto al contacto”. En (c) el piezoeléctrico se sigue acercando a la superficie de la muestra. En (d) las fuerzas de atracción son iguales a las fuerzas de repulsión por lo que la deflexión total de la micropalanca es nula. La línea roja horizontal discontinua es el nivel que se elige como el origen de las fuerzas. A medida que la aproximación hacia la muestra aumenta las fuerzas de repulsión aumentan (a partir del círculo azul), aumentando la deflexión de la micropalanca en sentido.

la formación de cuellos de agua, cuellos formados con el propio material de la muestra o por la presencia de contaminantes en la superficie. Cuanto mayor sea el valor de la constante de la micropalanca, menor será la histéresis en las curvas de fuerza. Con otras palabras, cuánto más rígida sea la micropalanca, menos influyentes serán las fuerzas de adhesión.

Matrices de indentaciones

La nanoindentación, y los efectos producidos como consecuencia de ella, es un proceso de tipo estocástico que depende de la temperatura. La nucleación de dislocaciones es un proceso que puede ser activado térmicamente o aplicando un trabajo mecánico, que es lo que ocurre cuando se realiza una indentación [43]. Schuh *et al.* propusieron una ecuación del tipo Arrhenius para la probabilidad de nucleación de una dislocación por unidad de volumen, \dot{n} :

$$\dot{n} = \dot{n}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon - \sigma V}{kT}\right) \quad (2.5)$$

donde σ es la tensión en un volumen V , T la temperatura y k la constante de Boltzman.

Es por ello por lo que es necesario realizar un estudio estadístico para poder cuantificar los parámetros obtenidos a partir de las nanoindentaciones. Además, mediante el estudio estadístico de las indentaciones se minimiza la influencia que puedan tener cambios topográficos locales, variaciones de temperatura, pequeñas diferencias en la alineación del sistema óptico de detección... etc. Es decir, se tienen en cuenta las pequeñas diferencias en las condiciones experimentales. Las diferencias en las magnitudes que se estudian debidas a factores experimentales, estarán contenidas dentro de las barras de error del estudio estadístico experimental.

Para llevar a cabo este estudio estadístico se realizan series de matrices ordenadas de indentaciones. Esto se puede realizar de forma automática con el programa que controla el AFM. En general, estas matrices se han realizado según una matriz 3×3 , compuesta por 9 nanoindentaciones distribuidas en 3 filas y en 3 columnas.

Las matrices de indentaciones se han realizado con dos configuraciones diferentes posibles:

- i) Aumentando la carga máxima aplicada para estudiar el efecto que tiene lugar al aumentar la fuerza.
- ii) Manteniendo constante el valor de la fuerza para todas las indentaciones y así estudiar la reproducibilidad de las curvas de fuerza y de las huellas.

2.2 Curvas de fuerza frente a penetración

Inicialmente se toma una imagen general de la zona que se va a indentar. De este modo se elige la zona en la que se va a indentar. Se realiza un aumento (*zoom*) sobre la zona elegida para tener una imagen de la región antes de realizar las nanoindentaciones y poder compararla con la imagen tomada después de realizarlas. Se realizan las curvas de deflexión frente a recorrido del piezo de forma automática.

Los parámetros de indentación como fuerza máxima aplicada, velocidad de acercamiento (o alejamiento), distancia entre la punta y la muestra, etc se especifican en el programa que controla.

Al final del experimento, se toma una imagen del área en donde se ha realizado la matriz de indentaciones para observar el resultado.

Metodología experimental

La metodología de medida experimental que se ha seguido en la realización de los experimentos es la siguiente:

- Al comienzo del experimento se indenta sobre la muestra de diamante para poder obtener la referencia de una muestra que no se deforma. Todo el movimiento del piezo se convierte en deflexión de la micropalanca. Esta es la forma de calibrar la deflexión de la micropalanca para poder obtener las curvas de fuerza *vs* penetración del oro, como se explica en el apartado del presente capítulo.
- Después de indentar sobre el diamante, se levanta la punta con mucho cuidado de no cambiar las condiciones experimentales, se retira la muestra de diamante y se introduce la muestra que se desee medir. Se realizan los experimentos de nanoindentación.
- Si es necesario medir más de una muestra se cambia la muestra y se introduce la segunda, con cuidado de no modificar la configuración experimental. Se vuelven a realizar los experimentos de nanoindentación sobre la segunda muestra en las mismas condiciones experimentales que en el caso anterior.
- Se vuelve a introducir la primera muestra con cuidado de no cambiar la configuración experimental y se realizan las nanoindentaciones.
- Se repiten los experimentos de indentación sobre la segunda muestra.
- Finalmente se repite la calibración de la micropalanca con la muestra de diamante.

Es importante que las condiciones experimentales a lo largo del experimento sean las mismas para que los resultados experimentales entre las distintas muestras puedan ser comparados. Se calibra la micropalanca al principio y al final del experimento para comprobar que la respuesta de la micropalanca y de la punta no ha cambiado a lo largo del experimento. Además se llevan a cabo series de indentaciones en las dos muestras diferentes alternativamente para estudiar la reproducibilidad de los resultados experimentales. Así se tienen en cuenta los cambios que pudieran existir al cambiar de zona en la muestra, pequeños cambios en la inclinación de la muestra etc.

2.2.4. Protocolo utilizado en la obtención de las curvas de fuerza *vs* penetración

Para estudiar las propiedades mecánicas de la superficie de un material a escala nanométrica, es necesario obtener la respuesta del material en estudio ante la aplicación de unas fuerzas determinadas. Las indentaciones realizadas con el AFM permiten obtener las curvas de deflexión *vs* movimiento del piezo explicadas en el apartado anterior, a partir de las cuales se obtienen las curvas de fuerza *vs* penetración o simplemente, curvas de fuerza.

Las curvas de fuerza *vs* penetración son una representación de la respuesta del material ante la aplicación de una fuerza externa. En el eje de las abscisas se representa la *penetración*, δ o h , de la punta en el interior del material. En el eje de las ordenadas se representa la *fuerza*, F , que la micropalanca ejerce sobre la muestra. Experimentalmente se mide la deflexión de la micropalanca como resultado de la fuerza que la superficie ejerce sobre la micropalanca. Esta fuerza es igual pero de sentido contrario a la que la micropalanca ejerce sobre la superficie según el principio de acción y reacción.

Para la obtención de las curvas de fuerza, se siguen los pasos que se describen a continuación.

1. Se realizan indentaciones sobre la **muestra de referencia**, dura en comparación con la muestra en estudio. A partir de estas indentaciones se obtienen las curvas de deflexión *vs* movimiento del piezo, x' *vs* Δ' , de la muestra de referencia. En el caso de la muestra de referencia, la penetración en la muestra se puede despreciar, cumpliéndose:

$$\Delta' = x' \quad (2.6)$$

La sensibilidad del sistema, m , se obtiene a partir de la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales.

$$x' = m \cdot \Delta' \quad (2.7)$$

2.2 Curvas de fuerza frente a penetración

	Movimiento piezo	Deflexión
Diamante	Δ'	x'
Muestra	Δ	x

Tabla 2.1: Símbolos de los parámetros medidos experimentalmente.

2. Al realizar las indentaciones sobre la **muestra en estudio** obtendremos dos grupos de datos: la deflexión, x , y el recorrido del piezo, Δ . Cuando el piezoeléctrico realiza el recorrido de tal manera que la punta se acerca a la muestra, la micropalanca se deflexa sobre la muestra. Pero además, debido a que la muestra es blanda, el extremo de la punta penetra en la muestra una distancia, δ . Las tres magnitudes se relacionan según la expresión:

$$\Delta = x + \delta \quad (2.8)$$

Penetración

Si tuviéramos un mismo valor de la deflexión de la micropalanca tanto para la muestra de referencia como para la muestra en estudio, se cumpliría:

$$x' = x \quad (2.9)$$

Por lo que a partir de las ecuaciones 2.8 y 2.6 se podría obtener un valor de la penetración dentro de la muestra, δ , igual a:

$$\delta = \Delta - \Delta' \quad (2.10)$$

Se debe tener en cuenta que no necesariamente se cumple la relación 2.9. Los valores experimentales de la deflexión sobre la muestra de referencia no corresponden con los valores experimentales de la deflexión en la muestra en estudio. Por tanto, ya que es posible ajustar los datos de la muestra de referencia a una recta según la ecuación 2.7, se pueden calcular los valores del recorrido del piezo, Δ' , a los que le corresponden valores de la deflexión iguales que el grupo de datos experimental de la muestra en estudio, x . En la siguiente ecuación se pondrá como argumento los valores experimentales de la deflexión x :

$$\Delta' = x/m \quad (2.11)$$

Una vez obtenidos los valores del recorrido del piezo de la muestra de referencia correspondientes a valores de la deflexión $x' = x$, se puede realizar la resta dada por la ecuación 2.10 y así obtener los valores de la penetración.

Fuerza

Los valores de las fuerzas se obtienen suponiendo válida la aproximación de la micropalanca a

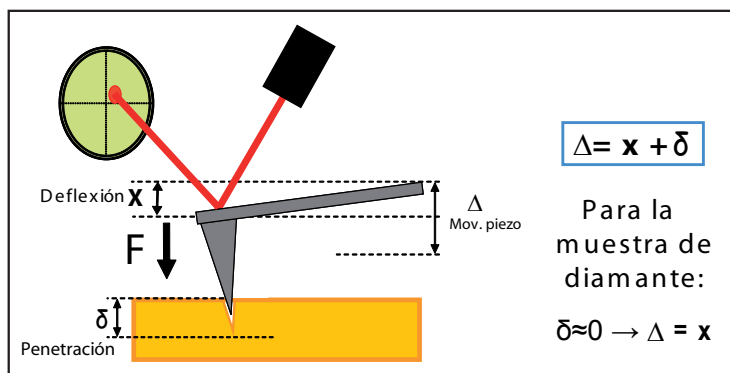


Figura 2.5: Esquema de los parámetros experimentales.

2.2 Curvas de fuerza frente a penetración

Penetración	Fuerza
$\delta = \Delta - \Delta'$	$F = x \cdot k/m$

Tabla 2.2: Penetración y fuerza a partir de las medidas experimentales.

un muelle de masa puntual según la ley de Hooke:

$$F = -k \cdot x \quad (2.12)$$

Siendo k la constante de la micropalanca 2.1.2. La deflexión, x se ha de sustituir en unidades de deflexión, nanómetros, como se ha explicado en el apartado 2.2.2.

El origen de la deflexión, y por tanto de la fuerza, se elige en el valor constante de la deflexión cuando la micropalanca no se deflecta ya que la punta y la muestra están lejos. En la figura 2.4 el valor tomado como origen de la deflexión está marcado con la línea roja discontinua horizontal y la posición de la micropalanca se esquematiza en el punto (a). El origen de los desplazamientos del fotodiodo se toman en el punto en el que punta y superficie están en contacto y la deflexión de la micropalanca es nula. En la figura 2.4 se marca con una circunferencia azul.

En la tabla 2.2 se resume la obtención de la deflexión y la fuerza medidos a partir de los parámetros experimentales. El procedimiento para obtener las curvas F vs δ a partir de los datos experimentales x vs Δ se esquematiza en la figura 2.6.

En la figura 2.7 se puede observar una curva original de la deflexión de la micropalanca al acercarla a una muestra de Au(100) plano (curva verde) y a una muestra de referencia de diamante (curva morada), en función del recorrido realizado por el piezoeléctrico. La curva negra continua es el ajuste realizado de la curva sobre el diamante para poder determinar las curvas de fuerza vs penetración del Au(100). Se puede comprobar la diferencia en el comportamiento de las curvas de deflexión vs movimiento del piezo para la muestra de oro y para la muestra de diamante. En la curva del Au(100) se observan claramente discontinuidades.

2.2.5. Descripción general de las curvas de fuerza vs penetración

En las curvas de fuerza frente a penetración existen típicamente dos zonas diferenciadas: la zona elástica y la zona plástica.

La *región elástica* de la curvas de fuerza vs penetración corresponde a una indentación en la que el material se deforma debido a la presión que ejerce la punta, pero lo hace de manera no permanente. En otras palabras, cuando se indenta la superficie del material aplicando fuerzas dentro de la región elástica, el material se recupera sin dejar huella ninguna cuando se retira la

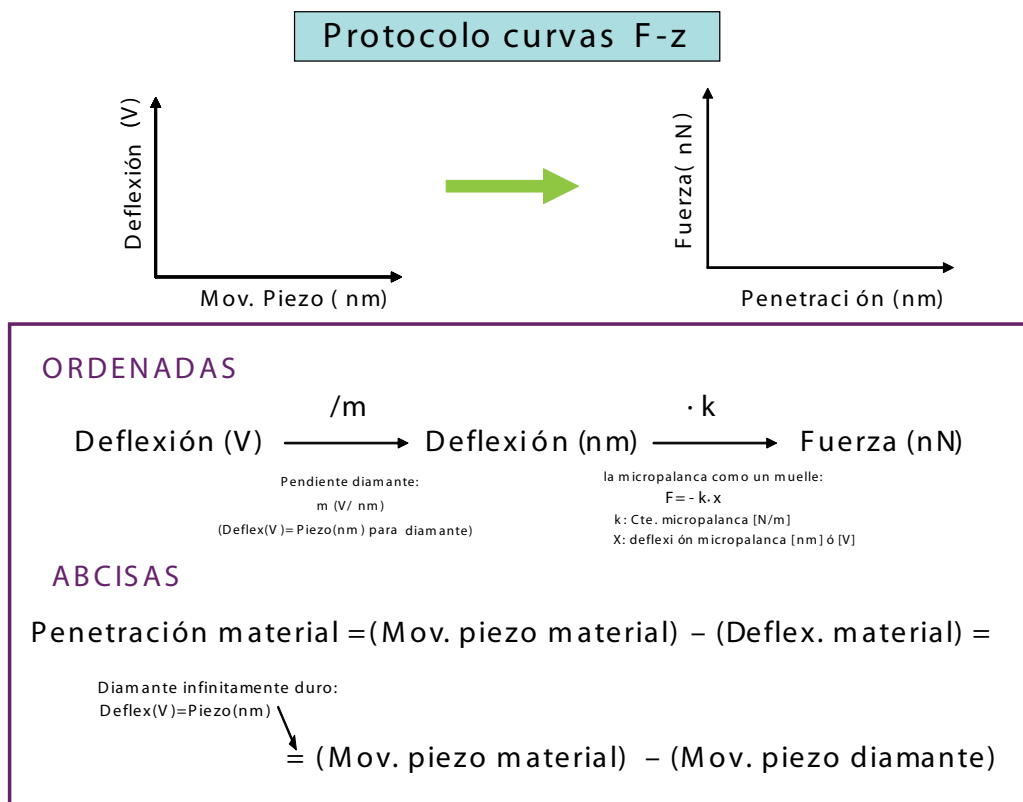


Figura 2.6: Esquema de obtención de las curvas de fuerza *vs* penetración a partir de las curvas de deflexión *vs* recorrido del piezo.

2.2 Curvas de fuerza frente a penetración

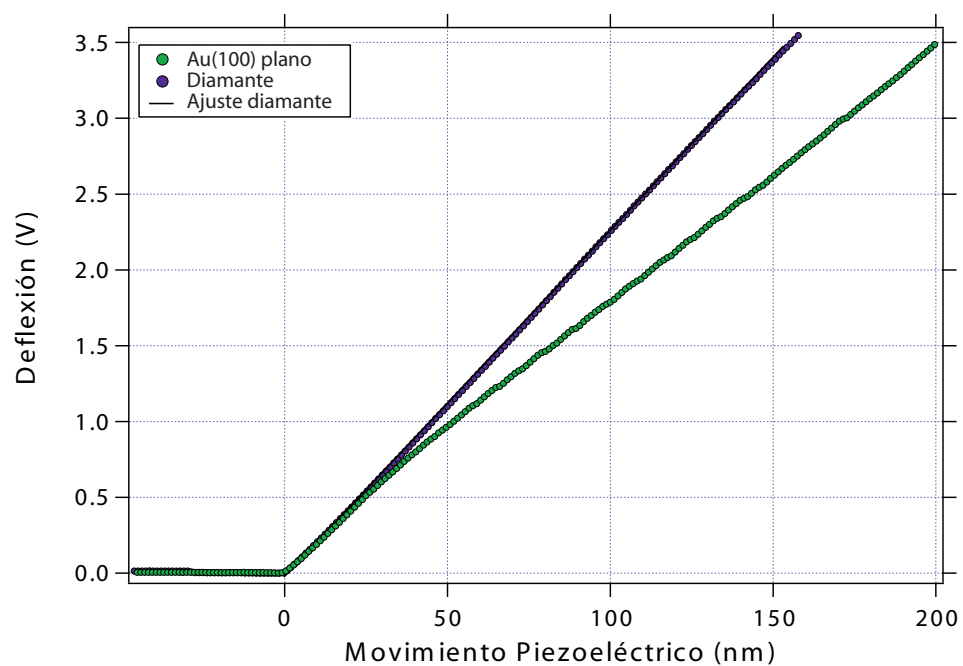


Figura 2.7: Curvas originales de la deflexión de la micropalanca registrada en el fotodiodo *vs* el movimiento realizado por el piezoeléctrico al acercar la punta a una muestra de Au(100) plana (curva verde) y a una muestra de diamante (curva morada). La línea negra continua es el ajuste realizado sobre la curva de diamante para calcular las curvas de fuerza *vs* penetración para el Au(100).

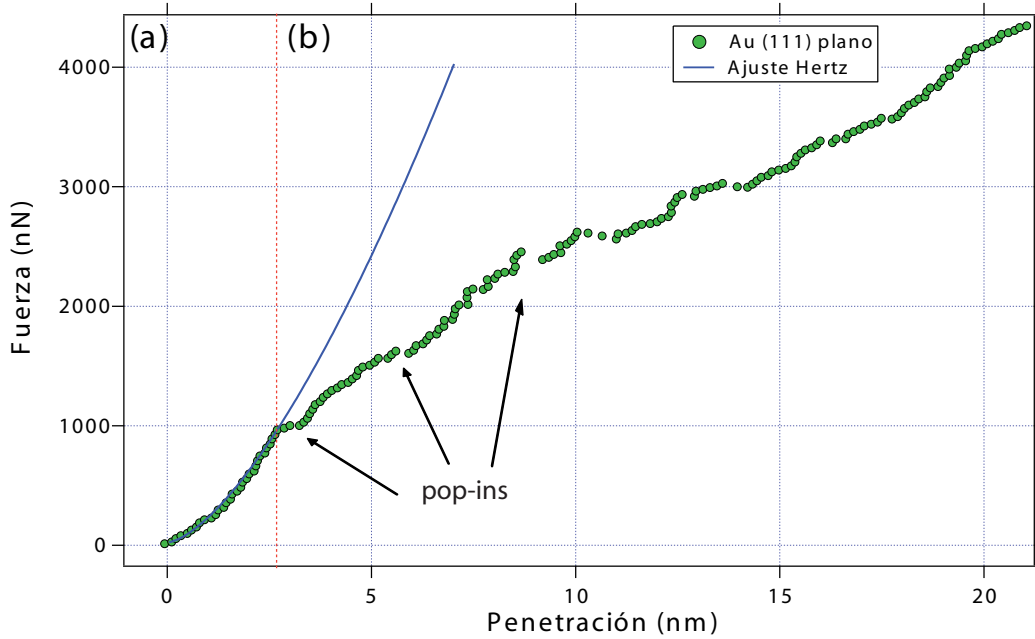


Figura 2.8: Curva de fuerza *vs* penetración en Au(100). a) Región elástica que se puede ajustar al modelo de Hertz (curva azul); b) Región plástica en la que se observan los *pop-ins*.

punta. Otra característica de la región elástica es que la curva de fuerza *vs* penetración de carga solapa con la curva de descarga, es decir, no existe histéresis. Generalmente esta región de las curvas de fuerza *vs* penetración se ajusta al modelo propuesto por Hertz en el que la $F \propto \delta^{3/2}$ (véase el apéndice C).

La región elástica se extiende hasta un valor determinado de la fuerza al que se denomina *límite elástico*. Al aumentar los valores de la fuerza por encima del límite elástico se accede a lo que se llama *región plástica*. Las curvas de fuerza en esta región se desvían del modelo de Hertz y, generalmente, aparecen discontinuidades. Estas discontinuidades en las curvas de fuerza se conocen en inglés como *pop-ins* y se relacionan con la nucleación de dislocaciones como consecuencia de la fuerza aplicada [15, 25, 44–46]. La región plástica de las curvas corresponden a indentaciones en las que el material queda deformado de manera permanente. Al retirar la punta queda una huella más o menos profunda según la fuerza que se haya aplicado.

2.2.6. Precauciones experimentales al realizar las curvas de fuerza

Cuando se realizan las curvas de fuerza se ha de tener en cuenta un efecto que puede modificar el análisis de los datos experimentales respecto a lo que se ha descrito en el apartado 2.2.4.

2.3 Sistemas en ultralto vacío

Al indentar la superficie, la punta debe incidir perpendicular a la superficie de la muestra. Si esto no fuera así, puede ocurrir que, mientras el piezo desplaza la muestra hacia la punta, ésta última se incline debido a la fricción existente y que deslice hacia adelante [17, 18, 47]. En este caso, en lugar de realizar una indentación perpendicular a la superficie, la punta arañaría la superficie de la muestra creando un surco. Cuando la punta aumenta la presión hacia la muestra (curva de carga), el efecto de que la punta deslice se manifestaría en una reducción de la señal de deflexión de la micropalanca, por lo que la fuerza normal medida se reduciría. En consecuencia aparecería una reducción de la señal de deflexión de la micropalanca en comparación a la que se obtendría si la punta fuese perfectamente perpendicular a la superficie. En la curva de descarga, al retirar la punta de la muestra, el efecto sería el contrario, la señal de deflexión aumentaría con lo que la fuerza normal aumentaría su valor [48]. En este caso, se tendría que tener en cuenta la contribución de la fuerza lateral a la señal de deflexión en el análisis de las curvas de fuerza [49].

Este efecto también puede evidenciarse en las curvas de deflexión *vs* movimiento del piezo en la aparición de pequeños saltos que no son debidos a las discontinuidades debidas a la nucleación de las dislocaciones, si no a un efecto de adherencia y salto brusco (*stick-slip*) de la punta sobre la muestra [17]. La punta al moverse sobre la superficie es capaz de detectar la periodicidad atómica de la muestra. Cuando la punta se encuentra en una posición atómica superficial entre dos átomos le cuesta pasar a la siguiente posición atómica debido a la fricción existente. Sin embargo ya que el piezoeléctrico sigue moviéndose forzando a la punta a moverse, llegará un momento que ésta pasa a la siguiente posición atómica de una manera abrupta. El término “adherencia” (*stick*) se refiere a la resistencia de la punta a moverse entre posiciones atómicas y el término “salto brusco” (*slip*) se refiere al salto abrupto que finalmente la punta realiza al superar la barrera de potencial. En español se puede llamar adherencia y salto brusco. El modelo de Tomlinson describe con un modelo sencillo de potenciales atómicos este efecto [50].

Es conveniente introducir correcciones para evitar este efecto. Cannara *et al.* [47] proponen un desplazamiento lateral en el sentido contrario al que la punta patina, simultáneo al desplazamiento vertical de la micropalanca hacia la muestra cuando se realizan la curvas de fuerza.

2.3. Sistemas en ultralto vacío

Durante la realización de la tesis se ha trabajado en varias ocasiones con sistemas de ultralto vacío. Para la preparación de las muestras de oro y modificación de superficies (tanto de oro como de dióxido de titanio) por bombardeo iónico se ha trabajado con una de las campanas pertenecientes al grupo de superficies de la UCM.

2.3.1. Campana de ultralto vacío del Grupo de Fisicoquímica de Superficies de la UCM

Este sistema se compone de una campana principal y una precámara o cámara de inserción rápida de la muestra, que permite introducir y sacar muestras sin romper el vacío. Entre estas dos cámaras existe una válvula que aísla una cámara de la otra. La presión base de trabajo de la campana principal es de 10^{-10} Tor. Para la obtención y manutención del vacío de la campana principal existen una bomba turbo molecular con su correspondiente rotatoria y una bomba iónica. En la precámara existe otra bomba turbo molecular con su correspondiente rotatoria.

En la campana principal, además del microscopio de efecto túnel, se encuentra la instrumentación típica de los sistemas de ultralto vacío: filamento de calentamiento electrónico, cañón de iones, equipo de difracción de electrones de baja energía (*low energy electron diffraction, LEED*), analizador de electrones y cuádrupolo.

Para insertar una muestra en la campana se introduce a través de la puerta al exterior que tiene la precámara. Esta puerta está sellada con una goma de vitón. Una vez que la muestra está colocada en el interior de la precámara se realiza vacío. El hecho de que esta cámara sea pequeña permite hacer un vacío de 10^{-9} Tor en pocos minutos. Cuando esto se consigue se puede realizar la transferencia de la muestra a la campana principal mediante la barra de transferencia (Fig. 2.9).

La muestra se coloca en el manipulador que se puede mover en las tres direcciones del espacio, rotar a lo largo de su eje que además se puede inclinar. El manipulador es la localización en donde la muestra se va a preparar para su limpieza, bombardeo, comprobación de la calidad superficial etc. Del manipulador se podrá transferir al portamuestras en donde se realizarán las medidas de STM.

La limpieza de la muestra se realiza mediante ciclos de bombardeo iónico y de calentamiento.

La muestra se ataca mediante bombardeo diferencial. Existe además un sistema de lentes electrostáticas que permiten focalizar el haz y desplazarlo a la posición adecuada. La caja de Faraday en el manipulador permite medir el flujo de iones. Se dispone también de un sistema de barrido del haz de iones sobre la muestra para favorecer un bombardeo homogéneo.

La muestra se calienta mediante emisión de electrones provenientes del filamento de un material refractario que existe en el propio manipulador en el que se coloca la muestra. Gracias al calentamiento de la muestra se recupera el daño provocado por el bombardeo iónico y se consigue una superficie limpia.

El LEED es una técnica que permite conocer la calidad estructural de la superficie en estudio. A partir del diagrama de difracción obtenido por la difracción de electrones de baja energía sobre

2.3 Sistemas en ultralto vacío

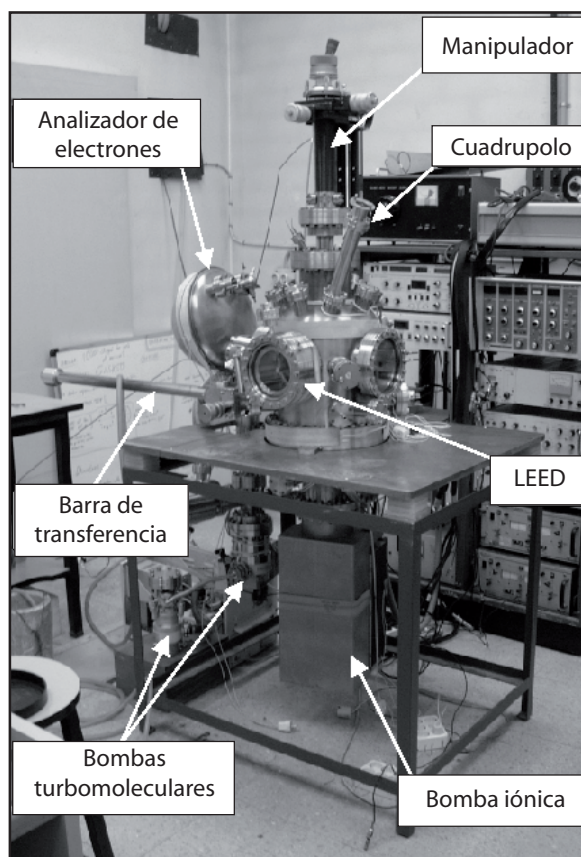


Figura 2.9: Fotografía del sistema de ultralto vacío del Grupo de Fisicoquímica de Superficies de la UCM.

la muestra, se puede conocer el ordenamiento de los átomos de la superficie. Se puede también identificar el tipo de superestructura periódica que se encuentre en la superficie de la muestra, como por ejemplo, un ordenamiento periódico de escalones.

El analizador de electrones permite analizar la composición química de la superficie mediante espectroscopía *Auger*. Así se podrán conocer la presencia de contaminantes o los gases adsorbidos en la superficie.

2.4. Muestras empleadas

Para la realización de los experimentos de esta tesis doctoral, se ha trabajado con monocristales de oro y de dióxido de titanio orientados, comprados en la casa *Surface Preparation Laboratory*.

Los monocristales de oro utilizados presentan la orientación superficial (100), la (111) y la (788). Los monocristales de dióxido de titanio presentan una estructura tipo rutilo de orientación superficial (110).

2.4.1. Estructura cristalina de las muestras

Al trabajar con monocristales, las muestras tienen una estructura cristalina bien definida en todos los puntos de la superficie. No existen por tanto cambios en la orientación cristalina en la superficie.

Oro.

El oro es un metal de estructura cristalina cúbica centrada en las caras o *FCC* con parámetro de red 2.04 Å.

Se han utilizado tres monocristales distintos a lo largo de este trabajo orientados según la cara (100), (111) y (788).

El plano (111) es el que contiene la diagonal del cubo FCC. La geometría de este plano es hexagonal. Es el plano que presenta mayor densidad atómica o el más compacto.

Los planos 100 serían las caras del cubo según la figura 2.10. Presentan simetría cuadrada. Las superficies de Au(100) reconstruyen de la forma llamada (5×20). Esta reconstrucción aparece como consecuencia de solapar una capa de átomos con estructura hexagonal sobre una capa de átomos con ordenamiento cuadrado, correspondiente a la (100). Para minimizar la energía

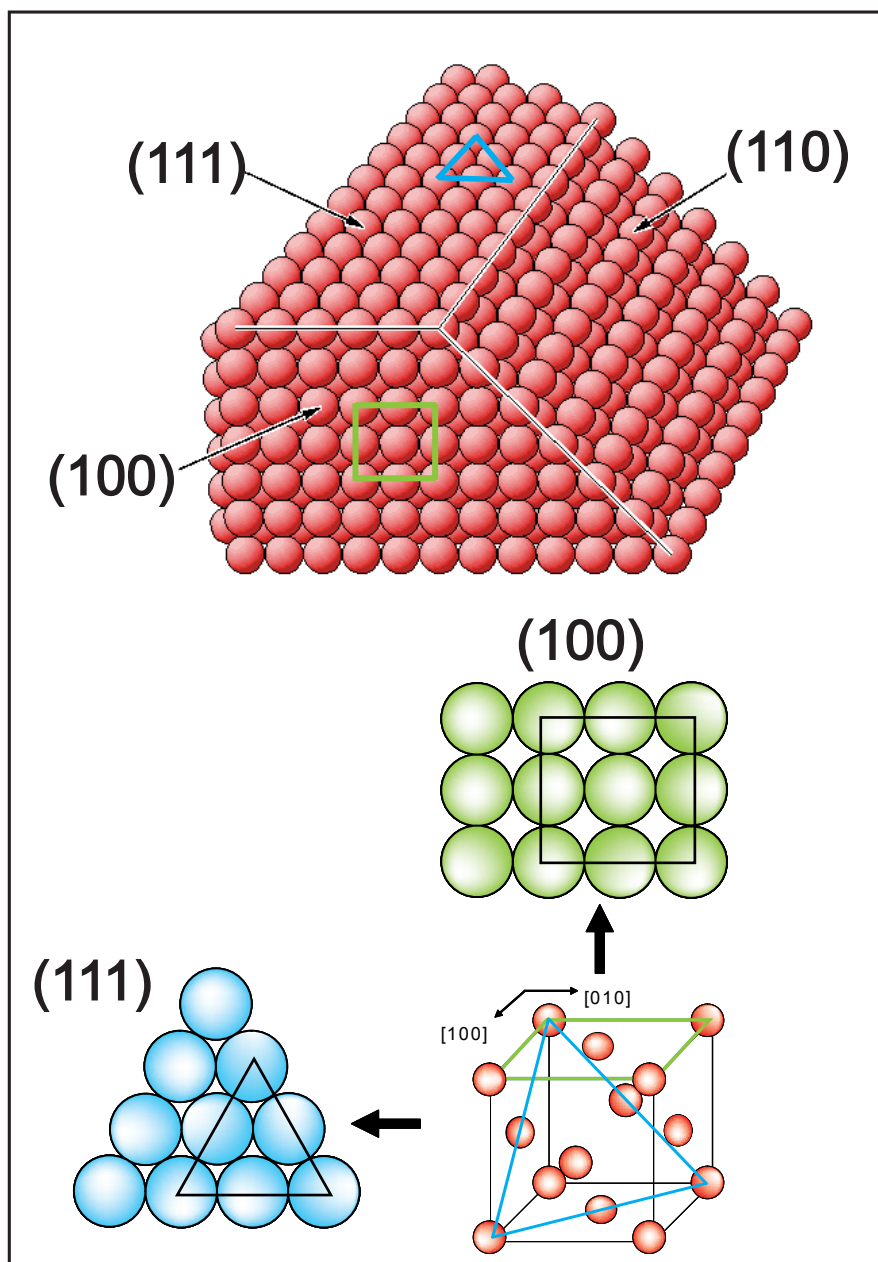


Figura 2.10: Esquema de la celda unidad del oro y planos correspondientes a los planos (100) (en verde) y (111) (en azul).

del sistema, los átomos de la capa superficial tienden a formar el máximo número de enlaces posibles. Así pues la superficie presenta una corrugación de filas a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$, compuestas por 6 átomos distribuidos transversalmente.

La muestra de Au(788) se trata de una muestra con una distribución homogénea de escalones de 4 nm de ancho aproximadamente. El ordenamiento atómico en la superficie de cada escalón es el de una estructura (111). Esta muestra se explicará con más detalle en el apartado 3.2 del capítulo 3.

Sistema de deslizamiento en metales FCC Los sistemas de deslizamiento de las dislocaciones en metales, están habitualmente compuestos por los planos y las direcciones más compactas de la estructura cristalina. Así pues, en la estructura FCC, las dislocaciones que se crean comúnmente deslizarán en los planos $\{111\}$ y a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$ [51].

El deslizamiento de los átomos de un plano (111) sobre otro a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$, tiene lugar en dos pasos, siguiendo las direcciones $\langle 211 \rangle$ que suman el desplazamiento total $\langle 110 \rangle$. Cada uno de los deslizamientos en la dirección $\langle 211 \rangle$ da lugar a una dislocación parcial, con un vector de Burgers cuyo módulo será una fracción del vector de red. Teniendo en cuenta que el empaquetamiento de los planos (111) en un cristal FCC perfecto sigue un orden *abcabc*, se puede comprobar que la dislocación parcial engloba una falta de apilamiento y empaquetamiento será entonces *ababcb*. La dislocación total no engloba una falta de apilamiento.

En la figura 2.11 se puede observar este mecanismo de deslizamiento. Se esquematizan los átomos en el plano (111) es una estructura FCC. Los átomos verdes representan el plano (111) que está situado sobre el plano (111) formado por los átomos naranjas. Para formar una dislocación total, el átomo verde primero desliza a lo largo de la dirección $[\bar{1}2\bar{1}]$, pasando a la posición en donde está el átomo azul, y finalmente completa el deslizamiento moviéndose según la dirección $[2\bar{1}\bar{1}]$ para completar el circuito. El desplazamiento total tiene lugar a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$, pero se ha realizado en dos pasos ya que es energéticamente favorable [52].

Dióxido de titanio (IV)

La estructura cristalina natural del dióxido de titanio se manifiesta con estructura tipo rutilo. La celda unidad es tetragonal con lados de longitud $a=4.59 \text{ \AA}$ y $c=2.96 \text{ \AA}$. El radio iónico del titanio (IV) es 0.745 \AA y el del oxígeno es de 1.26 \AA . La cara (110) es la que se encuentra de forma natural en la naturaleza. Se caracteriza por la presencia de hileras de átomos de oxígeno que sobresalen 1.13 \AA del plano (110) [53].

En la figura 2.12 se puede observar la estructura de la celda unidad del TiO_2 y en particular de la cara (110). En azul claro se representan los átomos de oxígeno que forman las hileras paralelas a la dirección $[001]$ que sobresalen en la superficie (100).

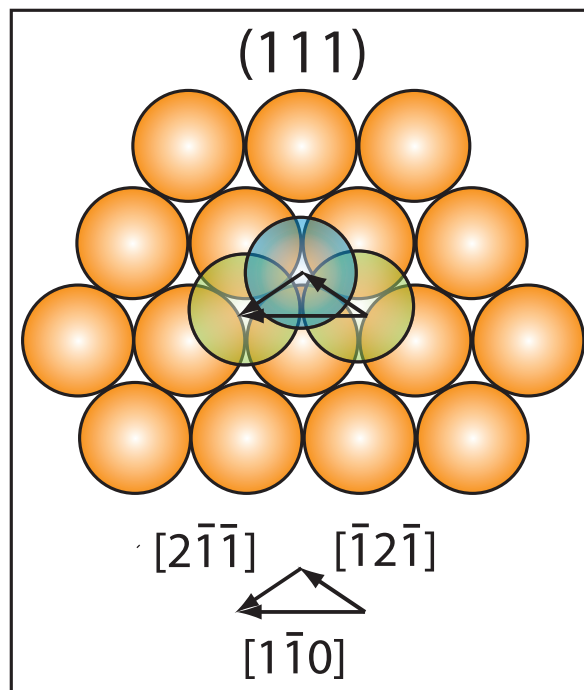


Figura 2.11: Esquema del plano (111) de un cristal FCC. Descomposición de una dislocación total $[1\bar{1}0]$ en sus dos parciales $[\bar{1}2\bar{1}]$ y $[2\bar{1}\bar{1}]$.

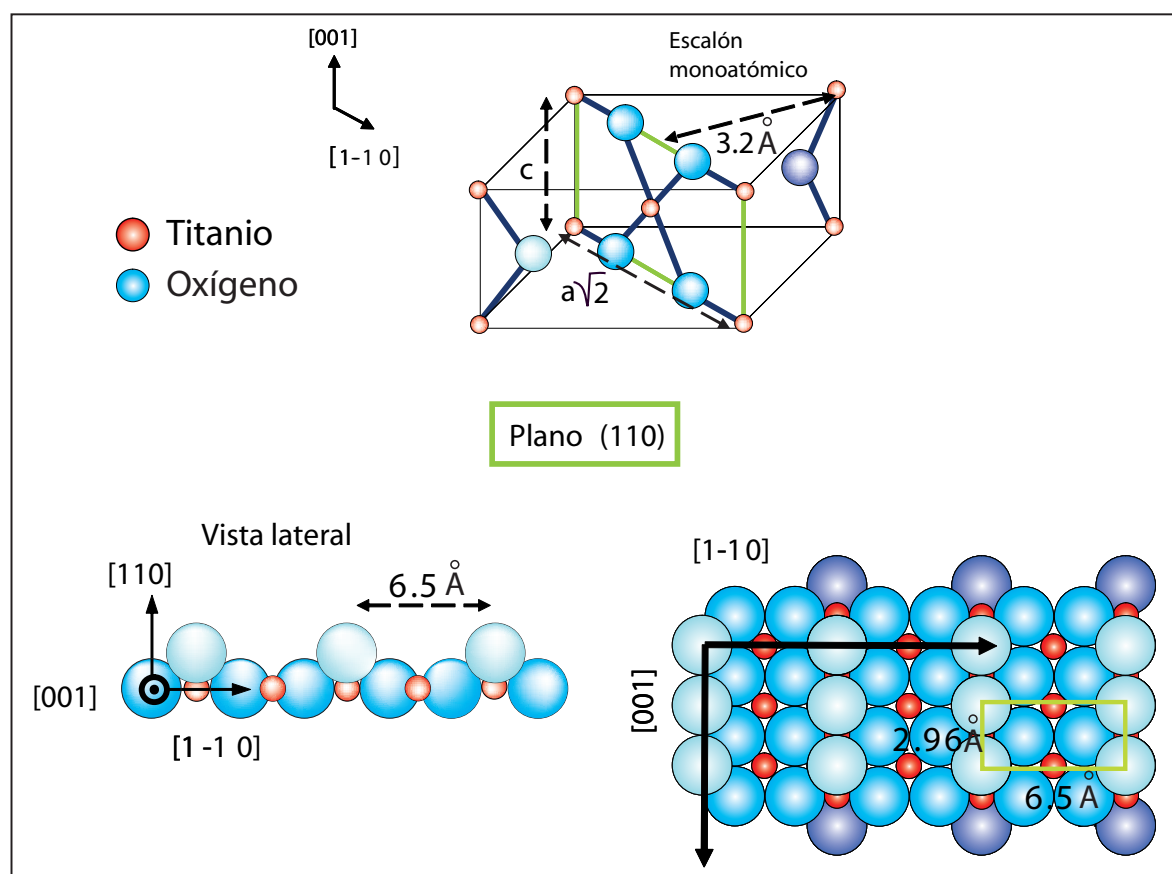


Figura 2.12: Esquema de la estructura de TiO_2 tipo rutilo. Representación de la superficie (110) , de perfil y vista desde arriba.

2.5 Modificación de superficies por bombardeo iónico

2.4.2. Métodos de limpieza de las muestras

Limpieza de los monocristales de oro

Los cristales de oro utilizados en esta tesis se han limpiado en el interior de la campana de ultralto vacío por los métodos clásicos de bombardeo iónico y calentamiento, descritos en el apartado 2.3.1. En el método regular de limpieza se utiliza una dosis de $\theta^+ = 31 \text{ ML}^+$ y un flujo de $\Phi = 4 \times 10^{13} \text{ iones cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 1 keV de energía.

El calentamiento de la muestra se realiza por bombardeo electrónico. Gracias al calentamiento de la muestra se recupera el daño provocado por el bombardeo iónico y se consigue una superficie ordenada.

La calidad estructural de la superficie se comprueba *in situ* mediante difracción de electrones de baja energía (LEED).

Una vez que la superficie de la muestra se considera limpia, se saca de la campana de ultralto vacío al aire para introducirla en el AFM, y realizar los experimentos de indentaciones.

Limpieza de los monocristales de dióxido de titanio

Este tipo de muestras son más difíciles de limpiar en ultralto vacío que las muestras metálicas ya que la calidad de la superficie depende en gran medida de la historia de la muestra. Existen diversos métodos de limpieza en ultralto vacío por bombardeo iónico y calentamiento [54] y por ataque químico. En nuestro caso se ha utilizado el método del ataque químico. Este método permite obtener terrazas monoatómicas de anchura por encima de los 100 nm.

El ataque químico se realiza con una disolución de ácido clorhídrico al 40 % por ciento. Se introduce la muestra en la disolución durante 10 minutos. Pasados los 10 minutos la muestra se saca, se aclara en agua destilada y con nitrógeno seco. Para recuperar el daño creado por el ataque la muestra se calienta durante 1-1.5 horas en un horno a $600 - 650^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire. El oxígeno presente en el aire es el que proporcionará los átomos de oxígeno necesarios para mantener la estequiometría de la muestra.

Se puede comprobar la calidad de la superficie con AFM, y si el resultado no es satisfactorio, se repite el ciclo de limpieza tantas veces como sean necesarias.

2.5. Modificación de superficies por bombardeo iónico

Mediante la técnica de bombardeo iónico se puede modificar la estructura de la superficie de un material. Los iones acelerados al incidir sobre el material crearán un daño tanto en la super-

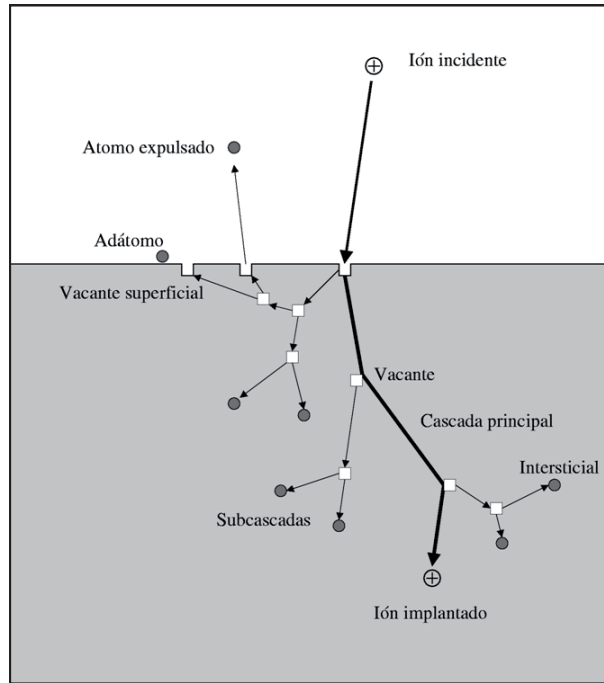


Figura 2.13: Esquema de los defectos creados al incidir un ion sobre la superficie de un sólido.

ficie como por debajo de ésta. Las características del daño producido depende de multitud de parámetros como pueden ser el flujo iónico (número de iones incidentes por segundo y por unidad de área), energía y masa de los iones incidentes, energía de cohesión del material bombardeado, temperatura, etc. En este proceso compiten dos fenómenos físicos: por un lado el daño iónico creado en la superficie y sus alrededores y por otro la difusión atómica que tiende a eliminar los defectos producidos. El bombardeo tiende a formar una superficie rugosa, mientras que la difusión tiende a suavizarla o aplanarla. Así la apariencia de la superficie después del bombardeo dependerá de qué efecto predomine. En general, cuanto mayor sea el flujo de bombardeo, mayor será la rugosidad en la superficie.

El bombardeo iónico produce regiones con un desorden estructural en una región más o menos cercana de la superficie. El ion al penetrar en el material colisiona con un átomo de la red cristalina transmitiéndole su energía. Así el átomo puede sufrir un desplazamiento fuera de su posición de equilibrio creando algún tipo de defecto. El caso más típico es la creación de un par de Frenkel, un intersticial y una vacante. Los átomos desplazados pueden a su vez transmitir su energía a otros átomos del entorno y moverlos de su posición de equilibrio. De esta manera se crea una cascada de sucesos, por lo que el daño producido en el cristal se extiende a una superficie relativamente elevada. Para bombardeo con iones de media y baja energía, en donde la extensión del daño no es muy grande, la superficie juega un papel muy importante en

2.6 Conclusiones

la generación de defectos. En la figura 2.13 (tomada de la tesis doctoral de O. Rodríguez de la Fuente) se representan los distintos efectos creados por un ion al incidir sobre la superficie del material.

En este trabajo se ha utilizado el bombardeo iónico como técnica para crear defectos tanto en la superficie como en unas pocas monocapas por debajo de ésta. La modificación estructural de la superficie queda patente en las imágenes de AFM, tomadas en muestras bombardeadas tanto a alto como a bajo flujo. La superficie que ha sido bombardeada a bajo flujo presenta un daño estructural menor que la muestra bombardeada a alto flujo. Esto es debido a que en el primer caso la difusión atómica en la superficie juega un papel más importante. En el caso del Au(100) el bombardeo a alto flujo crea una superficie nanoestructurada con orden a corto alcance.

2.6. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se ha descrito el funcionamiento y las partes que componen el microscopio de fuerzas atómicas. Ésta es la herramienta experimental con la que se ha realizado la mayor parte del trabajo desarrollado en esta tesis doctoral.

Se ha descrito la metodología seguida, tanto experimental como en el análisis, para la obtención de las curvas de fuerza *vs* penetración que es el núcleo del que se obtiene gran parte de la información acerca de las propiedades mecánicas de las superficies.

Se ha descrito también el sistema de ultralto vacío con el que se han limpiado los monocristales de oro.

Se ha detallado la estructura cristalina de las muestras de oro y de dióxido de titanio empleadas en el trabajo.

Y, por último, se han resumido los efectos provocados por el bombardeo iónico, técnica utilizada en los capítulos 4 y 5.

Referencias

- [1] G. Binnig, C. F. Quate, and Jh. Gerber.
Atomic force microscope.
Phys. Rev. Lett., 56(5):930, 1986.

- [2] G. Binnig and H. Rohrer.
Scanning tunneling microscopy.
Helv. Phys. Acta, 55:726–735, 1982.
- [3] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler.
Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface.
Science, 262:218–220, 1993.
- [4] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennet.
Modification of hydrogen passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air.
Appl. Phys. Lett., 56:2001, 1990.
- [5] H. C. Day and D. R. Allee.
Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope.
Appl. Phys. Lett., 62:2691, 1993.
- [6] H. J. Mamin, P. H. Guethner, and D. Rugar.
Atomic emission from a gold scanning-tunneling-microscope tip.
Phys. Rev. Lett., 65:2418, 1990.
- [7] S. Hosaka and H. Koyanagi.
Field evaporation of metal atoms onto insulator/conducting substrate using atomic force microscope.
Jpn. J. Appl. Phys., 33:L1358, 1994.
- [8] P. K. Hansma, V. B. Elings, O. Marti, and C. E. Bracker.
Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology.
Science, 242:209–216, 1988.
- [9] J. K. Gimzewski and C. Joachim.
Nanoscale science of single molecules using local probes.
Science, 283:1683 – 1688, 1999.
- [10] J. Ostermann, A. L. Horwich, W. Neupert, and F. U. Hartl.
Protein folding in mitochondria requires complex formation with hsp60 and ATP hydrolysis.
Nature, 341:125–130, 1989.
- [11] G. U. Lee, L. A. Chrisey, and R. J. Colton.
Direct measurement of the forces between complementary strands of DNA.
Science, 266:771 – 773, 1994.
- [12] N. A. Burnham and R. J. Colton.

2.6 Referencias

- Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope.
J. Vac. Sci. Technol. A, 7:2906–2913, 1989.
- [13] A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, T. R. Albrecht, and C. F. Quate.
Forces in atomic force microscopy in air and water.
Appl. Phys. Lett., 54:2651–2653, 1989.
- [14] W. A. Ducker, T. J. Senden, and R. M. Pashley.
Direct measurements of colloidal forces using an atomic force microscope.
Nature, 353:239–241, 1991.
- [15] J. D. Kiely, R. Q. Hwang, and J. E. Houston.
Effect of surface steps on the plastic threshold in nanoindentation.
Phys. Rev. Lett., 81:4424, 1998.
- [16] F. M. Terán Arce, G. Andreu Riera, P. Gorostiza, and F. Sanz.
Atomic-layer expulsion in nanoindentations on an ionic single crystal.
Appl. Phys. Lett., 77:839, 2000.
- [17] T. Filleter, S. Maier, and R. Bennewitz.
Atomic-scale yield and dislocation nucleation in KBr.
Phys. Rev. B, 73:155433, 2006.
- [18] A. Asenjo, M. Jafaar, E. Carrasco, and J. M. Rojo.
Dislocation mechanisms in the first stage of plasticity of nanoindented Au(111) surfaces.
Phys. Rev. B, 73:075431, 2006.
- [19] J. D. Kiely and J. E. Houston.
Nanomechanical properties of Au(111), (001), and (110) surfaces.
Phys. Rev. B, 57:12588, 1998.
- [20] O. Rodríguez de la Fuente, J. A. Zimmerman, M. A. González, J. de la Figuera, J. C. Hamilton, W. W. Pai, and J. M. Rojo.
Dislocation emission around nanoindentations on a (001) FCC metal surface studied by scanning tunneling microscopy and atomistic simulations.
Phys. Rev. Lett., 88:036101, 2002.
- [21] E. Carrasco, O. Rodríguez de la Fuente, M. A. González, and J. M. Rojo.
Dislocation cross slip and formation of terraces around nanoindentations in Au(001).
Phys. Rev. B, 68:180102, 2003.
- [22] O. Rodríguez de la Fuente, E. Carrasco, M. A. González, and J. M. Rojo.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 738:207, 2003.

- [23] W. W. Gerberich, J. C. Nelson, E. T. Lilleodden, P. Anderson, and J. T. Wyrobek.
Indentation induced dislocation nucleation: the initial yield point.
Acta Metall. Mater., 44:3585, 1996.
- [24] S. G. Corcoran, R. J. Colton, E. T. Lilleodden, and W. W. Gerberich.
Anomalous plastic deformation at surfaces: Nanoindentation of gold single crystals.
Phys. Rev. B, 55:R16057, 1997.
- [25] J. Li, K. J. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip, and S. Suresh.
Atomistic mechanisms governing elastic limit and incipient plasticity in crystals.
Nature (London), 418:307, 2002.
- [26] G. Meyer and N. M. Amer.
Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical beam deflections
AFM.
Appl. Phys. Lett., 57:2089, 1990.
- [27] R. Erlandsson, G. M. McClelland, C. M. Mate, and S. Chiang.
Atomic force microscopy using optical interferometry.
J. Vac. Sci. Technol. A, 6:266–270, 1988.
- [28] D. Rugar, H. J. Mamin, R. Erlandsson, J. E. Stern, and B. D. Terris.
Force microscope using a fiber-optic displacement sensor.
Rev. Sci. Instrum., 59:2337, 1988.
- [29] M. Tortonese, R. C. Barrett, and C. Quate.
Atomic force microscopy using a piezoresistive cantilever.
Appl. Phys. Lett., 62:834, 1993.
- [30] G. Binnig and D. P. E. Smith.
Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy.
Rev. Sci. Instrum., 57:1688, 1986.
- [31] S. Vieira.
The behaviour and calibration of some piezoelectric ceramics used in the STM.
IBM J. Res. Develop., 30:553, 1986.
- [32] R. J. Colton, A. Engel, J. E. Frommer, H. E. Gaub, A. A. Gewirth, R. Guckenberger,
J. Rabe, W. M. Heckl, and B. Parkinson.
Procedures in scanning probe microscopies.
Ed. Wiley, England, 1998.
- [33] F. J. Giessibl.
Advances in atomic force microscopy.

2.6 Referencias

- Rev. Mod. Phys.*, 75:949, 2003.
- [34] F. J. Giessibl and G. Binnig.
Investigation of the (001) cleavage plane of potassium bromide with atomic force microscope at 4.2 k in ultra-high vacuum.
Ultramicroscopy, 42:281, 1992.
- [35] R. W. Carpick and M. Salmeron.
Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy.
Chem. Rev., 97:1163–1194, 1997.
- [36] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickamasinghe.
Atomic force microscope. force mapping and profiling on a sub 100Å scale.
J. Appl. Phys., 61:4723, 1987.
- [37] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro.
WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology.
Rev. Sci. Instrum., 78:013705, 2007.
- [38] J. Israelachvili.
Intermolecular and surface forces.
Academic Press, London, 1992.
- [39] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe.
Kelvin probe force microscopy.
Apply. Phys. Lett., 58:2921, 1991.
- [40] K. L. Johson, K. Kendall, and JOURNAL = Proc. R. Soc. Lond. Ser. A YEAR = 1971
volume = 324 pages = 301-313 A. D. Roberts, TITLE = Surface Energy and the Contact of Elastic Solids.
- [41] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. P. Toporov.
Effect of contact deformation on the adhesion of particles.
J. Colloid. Interf. Sci., 53:314–326, 1975.
- [42] D. Maugis.
Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model.
J. Colloid. Interf. Sci., 150:243, 1992.
- [43] C. A. Schuh, J. K. Mason, and A. C. Lund.
Quantitative insight into dislocation nucleation from high-temperature nanoindentation experiments.

Nature Mater., 4:617, 2005.

- [44] K. J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip, and S. Suresh.
Quantifying the early stages of plasticity through nanoscale experiments and simulations.
Phys. Rev. B, 67:104105, 2003.
- [45] D. Lorenz, A. Zeckzer, U. Hilpert, P. Grau, H. Johansen, and H. S. Leipner.
Pop-in effect as homogeneous nucleation of dislocations during nanoindentation.
Phys. Rev. B, 67:172101, 2003.
- [46] R. Smith, D. Christopher, S. D. Kenny, A. Richter, and B. Wolf.
Defect generation and pileup of atoms during nanoindentation of Fe single crystals.
Phys. Rev. B, 67:245405, 2003.
- [47] R. Cannara, M. Brukman, and R. Carpick.
Cantilever tilt compensation for variable-load atomic force microscopy.
Rev. Sci. Instrum., 76:53706, 2005.
- [48] P. Attard, A. Carambassis, and M. W. Rutland.
Dynamic surface force measurement. ii. friction and the atomic force microscope.
Langmuir, 15:553–563, 1999.
- [49] D. F. Ogletree, R. W. Carpick, and M. Salmeron.
Calibration of frictional forces in atomic force microscopy.
Rev. Sci. Instrum., 67:3298–3306, 1996.
- [50] T. Gyalog, M. Bammerlin, R. Luthi, E. Meyer, and H. Thomas.
Mechanism of atomic friction.
Europhys. Lett., 31:269–274, 1995.
- [51] Ch. Kittel.
Introduction to Solid State Physics.
John Wiley and sons, New York, 3rd edition, 1971.
- [52] A. H. Cottrell.
Dislocations and Plastic Flow in Crystals.
Clarendon Press, Oxford,UK, 1956.
- [53] M. Ramamoorthy, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt.
Defects on $\text{TiO}_2(110)$ surfaces.
Phys. Rev. B, 49:7709, 1994.
- [54] J. M. Pan, B. L. Maschoff, U. Diebold, and T. E. Madey.
Interaction of water, oxygen, and hydrogen with $\text{TiO}_2(110)$ surfaces having different defect densities.

2.6 Referencias

J. Vac. Sci. Technol. A, 10:2470–2476, 1992.

Capítulo 3

Propiedades mecánicas de una superficie escalonada: Au(788)

En este capítulo se utiliza una muestra con una distribución homogénea de escalones atómicos como aproximación de una superficie real. Se realizan experimentos de nanoindentación sobre la muestra escalonada y sobre la plana correspondiente, utilizada como referencia. En las curvas de fuerza de la muestra escalonada se identifica una nueva región, denominada cuasiplástica, relacionada con un nuevo tipo de respuesta mecánica que tiene características tanto elásticas como plásticas. Los resultados experimentales se comparan con simulaciones atomísticas, que han permitido comprender los mecanismos de plasticidad incipiente a nivel atómico. La región cuasiplástica aparece como consecuencia de la nucleación heterogénea de dislocaciones en los bordes de los escalones y además conlleva una reducción intrínseca del límite elástico respecto al de la muestra plana.

3.1. Introducción

El objetivo principal de este capítulo consiste en estudiar el efecto que los defectos superficiales tienen sobre los estadios iniciales de la plasticidad. Las superficies reales presentan multitud de asperezas y de defectos que difieren mucho de los casos ideales que se estudian habitualmente, como son por ejemplo, los monocristales.

Los monocristales de metales poseen muy buena calidad superficial en el sentido de que el ordenamiento de los átomos en la superficie es óptimo dando lugar a superficies prácticamente planas, con terrazas atómicas. La orientación cristalográfica está muy bien definida como consecuencia de que el monocristal se corte a lo largo de una orientación determinada con una gran precisión en el ángulo de corte. Además cuando la preparación de la muestra tiene lugar en condiciones de UHV, la calidad superficial puede llegar a ser muy elevada, cercana a la de un cristal ideal.

Sin embargo, este caso dista mucho del caso real. Las superficies reales presentan multitud de surcos e irregularidades que en ocasiones pueden modificar las propiedades mecánicas. Por ejemplo, se conoce que los defectos, tanto en la superficie como en el volumen de un material, pueden actuar como centros de nucleación de dislocaciones [1,2] y modificar el comportamiento mecánico comparado con un cristal ideal.

Existen estudios anteriores a este trabajo que evidencian cómo la presencia de un escalón en una superficie metálica reduce el límite elástico de la misma [3–6]. En el trabajo de los autores Kiely *et al.* se realizaron experimentos de nanoindentación en las cercanías de un escalón y lejos de él [3]. En este trabajo se observa que el límite de elasticidad se reduce un 30 % en la cercanía del escalón comparado al medido para la superficie plana libre de defectos.

Corcoran *et al.* dieron un paso más en el estudio de la influencia de los defectos en las superficies realizando un estudio de indentaciones sobre un grupo de escalones [4]. Las curvas de fuerza que obtuvieron revelan una región elástica con un valor del módulo de Young inferior que el obtenido al actuar sobre la región plana.

Por otra parte, resultados de simulaciones muestran que las rugosidades en la superficie reducen el límite elástico del material ya que éstas favorecen la nucleación de dislocaciones en los bordes de las irregularidades [5].

Estos trabajos preliminares dan una idea de la importancia de las rugosidades en la superficie. Sin embargo antes del trabajo presentado en esta memoria, no existía un estudio cuantitativo detallado del papel que desempeña una distribución homogénea de defectos en la superficie de un material, en los procesos de deformación plástica incipiente de la superficie.

3.2 Descripción de la muestra de Au(788)

Por otro lado, cuando se tratan las propiedades mecánicas de materiales de tamaño nanométrico, la superficie puede adquirir una gran importancia al determinar las propiedades físicas del material. Esto es debido a que los átomos en la superficie presentan un entorno químico diferente al de los átomos que se encuentran en el volumen. Debido al menor número de enlaces que presentan los átomos de la superficie comparados con los átomos del volumen, las propiedades mecánicas cambiarán.

También hay que tener en cuenta que cuanto menor es el tamaño del sólido en estudio, mayor es la proporción de la superficie respecto al volumen. En este caso aumenta la importancia del estado de la superficie sobre las propiedades físicas.

El objetivo del trabajo desarrollado a lo largo de este capítulo es el de estudiar cómo la morfología superficial afecta a las propiedades mecánicas de volúmenes con tamaño nanométrico. Como primera aproximación se ha simplificado una rugosidad presente en una superficie real, como un escalón en la superficie de un monocristal.

El estudio se ha realizado mediante la técnica de nanoindentación sobre una muestra metálica con una distribución controlada de defectos y sobre una muestra con una superficie plana como referencia. Se han realizado experimentos de nanoindentación en las mismas condiciones en ambas muestras, por lo que el volumen explorado en ambos casos es idéntico. Este volumen es de unos pocos micrómetros cúbicos por lo que la influencia de la superficie en el comportamiento mecánico del material es decisivo.

El modelo elegido con una distribución controlada de defecto es una muestra cuya superficie consiste en una red homogénea de escalones equidistantes. Los escalones se distribuyen en la superficie de manera ordenada por lo que se espera que todos ellos respondan de una manera similar ante un estímulo externo, como es la aplicación de una fuerza. El radio de la punta con el que se indenta es un orden de magnitud superior al tamaño de las terrazas que separan los escalones. De este modo, al indentar varios escalones entran en contacto con la punta simultáneamente. De esta manera se estudia el efecto colectivo al aplicar una fuerza sobre un conjunto grande de defectos de idéntica naturaleza.

3.2. Descripción de la muestra de Au(788)

Una superficie vicinal se trata de una superficie que posee una distribución homogénea de escalones como resultado de cortar la superficie un ángulo determinado correspondiente a un plano de altos valores de los índices de Miller. El ángulo con el que se corta la superficie determina el espaciado entre escalones y por tanto la periodicidad lateral de la superficie [7]. La

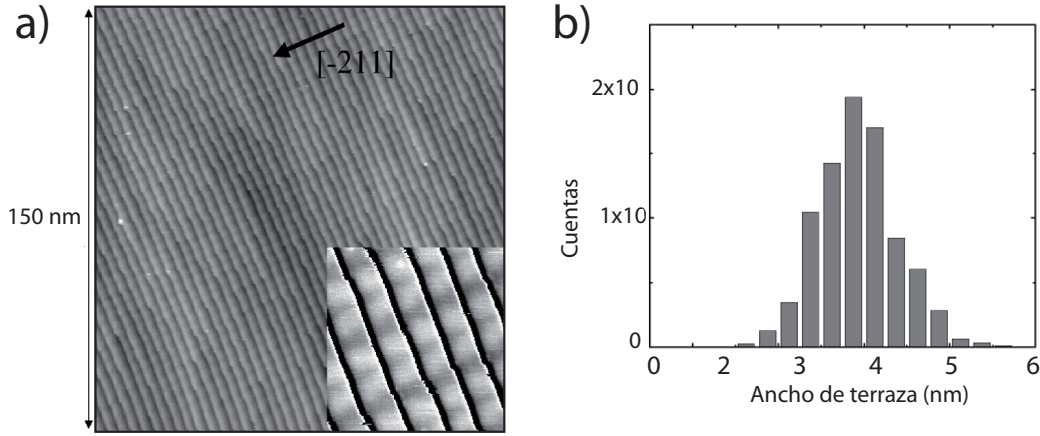


Figura 3.1: Imagen de microscopía túnel de la superficie de Au(788) de la referencia [9]. (a) imagen de STM en donde se pueden observar los escalones de la superficie de la muestra Au(788), con un detalle de los escalones en el inserto. En (b) se observa un histograma de un estudio estadístico de las anchuras de las terrazas de la muestra. El valor nominal de la anchura de los escalones es de $0.38 \text{ nm} \pm$ anchura monoatómica.

configuración estable energéticamente se obtiene al sustituir la superficie plana por una superficie con facetas de orientaciones de menores índices [8].

La superficie de Au(788) se obtiene cortando un monocristal de oro (111) con un ángulo de $3.5 \pm 0.1^\circ$ respecto a la normal del plano (111). Como resultado se obtiene una muestra con una distribución homogénea y estable de escalones cuya envolvente es el plano (788). Idealmente el tamaño de las terrazas (111) entre escalones es de 3.9 nm de ancho. Mugarza *et al.* estudiaron las propiedades electrónicas de esta superficie, y caracterizaron bien su morfología mediante STM [9]. En este estudio se determinó que los escalones de la muestra de Au(788) son paralelos a la dirección $[0\bar{1}1]$ y son del tipo $\{111\}$, perpendiculares a la dirección $[\bar{2}11]$. En la figura 3.1, obtenida de la referencia [9], se puede observar una imagen de microscopía túnel de esta muestra junto con un histograma de las anchuras de los escalones observados. La distribución de anchuras de los escalones muestran una distribución gaussiana con un valor medio de 3.9 nm en el que más de un 60 % de los escalones presentan esta anchura promedio.

3.2.1. Preparación de la muestra Au(788)

La muestra de Au(788) utilizada en este trabajo se ha preparado en condiciones de ultralto vacío usando las técnicas habituales de bombardeo iónico y calentamiento (apartado 2.4.2). La calidad estructural de la superficie de la muestra limpia se ha analizado mediante LEED.

3.2 Descripción de la muestra de Au(788)

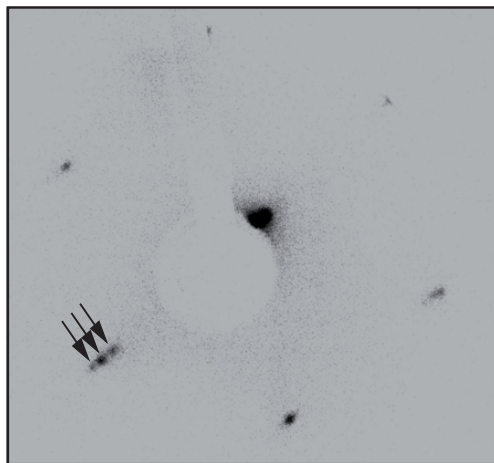


Figura 3.2: Imagen de LEED de la muestra de Au(788) preparada en condiciones de UHV. En la imagen se observa los puntos con simetría hexagonal característica de la superficie (111). La flechas muestran un desdoblamiento de un punto de difracción desdoblado como consecuencia de la superestructura relacionada con la distribución homogénea de escalones en la superficie. Sólo se observa el desdoblamiento en el punto inferior izquierdo debido a que la muestra no es paralela a la pantalla del LEED.

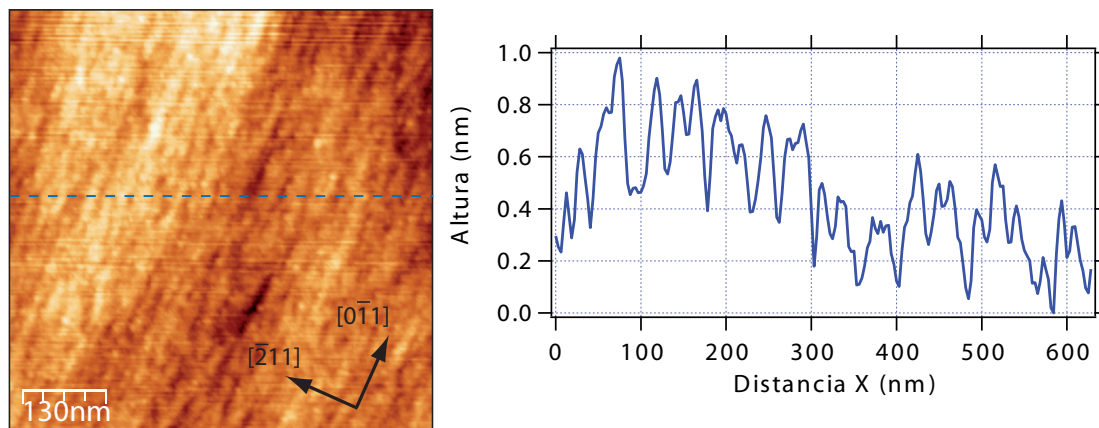


Figura 3.3: Imagen de la superficie de Au(788) limpia y un perfil transversal. Se puede comprobar la buena calidad estructural de la muestra ya que no se observan impurezas, es plana, y los surcos que se observan son paralelos.

En la figura 3.2 se observa una imagen de un patrón de LEED correspondiente a una muestra de Au(788) limpia medida con energía $E=43$ eV. En la esquina inferior izquierda se aprecia el desdoblamiento en tres puntos de uno de los puntos de difracción. El patrón de LEED característico para este tipo de muestras es la superposición de dos patrones de difracción. Un patrón de difracción es el correspondiente al ordenamiento atómico en la superficie, y el otro se obtiene como consecuencia de la existencia de una distribución periódica de escalones en la superficie. El hecho de que el desdoblamiento se observe solamente en un punto es debido a que la muestra no se encontraba paralela a la pantalla del LEED en este caso, por lo que el patrón de difracción de la muestra no se forma en un plano que contiene a la pantalla. En este caso, sólo el punto en la esquina inferior izquierda está focalizado por lo que es el único en el que se observa el desdoblamiento.

En la figura 3.3 se puede observar una imagen de AFM tomada en atmósfera de aire de la superficie de Au(788) después de limpiarla en condiciones de UHV. En la imagen, se pueden observar unas franjas que están relacionadas con los escalones en la superficie. Hay que tener en cuenta que debido a que el tamaño de la punta es de decenas de nanómetros, no se pueden resolver escalones individuales. Lo que se observa por tanto en la imagen es la convolución entre la punta y los escalones de la muestra y unos surcos paralelos entre sí relacionados con los escalones superficiales. Tanto en la imagen como en el perfil se puede comprobar que la muestra es de buena calidad estructural ya que no se observan impurezas, es plana, y los surcos que se observan son paralelos.

3.3 Resultados experimentales

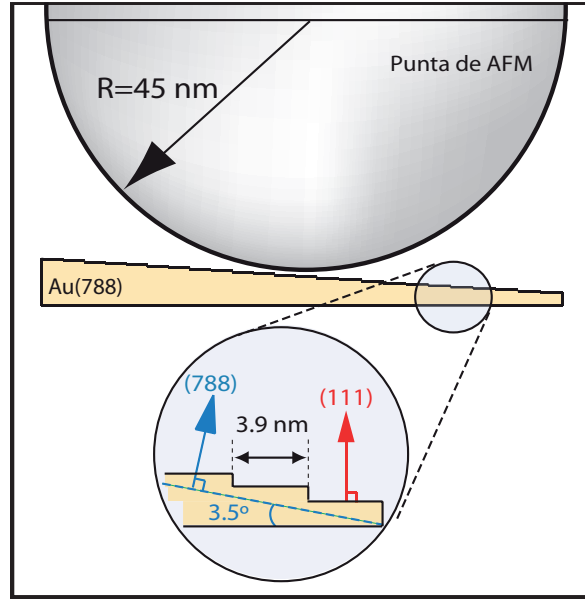


Figura 3.4: Esquema de indentación de la punta de diamante sobre la muestra de $\text{Au}(788)$ escalonada. Los tamaños se representan a escala. Se exploran varios escalones simultáneamente en cada indentación.

3.3. Resultados experimentales

3.3.1. Metodología experimental

Como ya se ha mencionado, las muestras se preparan en el interior de la campana de UHV y cuando la calidad estructural es buena, se saca al aire para realizar los experimentos de nanoindentación con la punta del AFM en condiciones ambientales. Para la realización de las nanoindentaciones presentadas en este capítulo se ha utilizado una punta de diamante de radio $R=45 \pm 5\text{ nm}$. En la figura 3.4 se ha representado a escala la punta de diamante y la superficie de la muestra. Debido a la diferencia de tamaño entre el extremo de la punta y la anchura de las terrazas, en cada indentación se exploran varios escalones simultáneamente. El número de escalones explorados depende de la profundidad de penetración al indentar. Para una penetración de unos 10 nm , el número de escalones explorados son aproximadamente 14 ó 15. De esta manera se realiza un estudio de la respuesta de varios escalones distribuidos homogéneamente en una superficie ante la aplicación de una misma fuerza externa.

Para comparar las propiedades mecánicas en una muestra escalonada y en una muestra plana, se han realizado nanoindentaciones con la punta del AFM sobre la muestra de $\text{Au}(788)$ y sobre la muestra de $\text{Au}(111)$, que se emplea como muestra de referencia. En cada terraza de la superficie

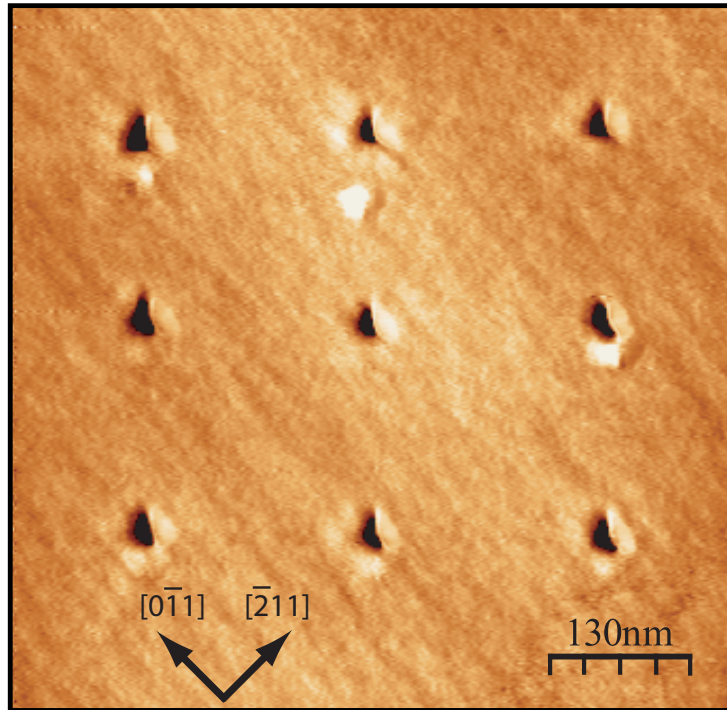


Figura 3.5: Imagen de una matriz de nanoindentaciones sobre Au(788) realizadas aplicando la misma fuerza máxima en todas.

de Au(788) los átomos presentan una orientación según el plano (111) por lo que la muestra plana correspondiente es la (111). Al indentar sobre la superficie escalonada en comparación con la plana, se estudia el efecto que tiene la distribución homogénea de escalones en la superficie sobre las propiedades mecánicas, comparando los parámetros obtenidos en ambas muestras.

Los experimentos se han llevado a cabo siguiendo la metodología experimental descrita en el subapartado 2.2.3 del apartado 2.2.3 del capítulo 2. Se han realizado matrices de indentaciones manteniendo constante la fuerza aplicada.

3.3.2. Huellas en Au(788) y Au(111)

Reproducibilidad.

En la figura 3.5 se observa una matriz de indentaciones (3×3) realizada con la punta de diamante para un valor constantes de carga máxima aplicada. La forma de las huellas viene dada por la geometría piramidal de tres caras de la punta. El material desalojado se distribuye a lo largo de los tres lados de cada una de las huellas. En la figura 3.6 se han representado

3.3 Resultados experimentales

también los perfiles (todos con la misma escala vertical) de cada una de las huellas de la figura 3.5 para estudiar la profundidad de las mismas. Es destacable la reproducibilidad de la forma de las huellas. Asimismo todas las huellas presentan un tamaño lateral y una profundidad muy similar, como se muestra en los perfiles de la figura 3.6.

Geometría de las huellas

El material apilado en torno a la huella realizada sobre las superficies (111) y la (788) posee una geometría hexagonal. Las terrazas de material apilado que se han formado al indentar, forman ángulos entre ellas predominantemente de 60° o 120° . Este tipo de geometría hexagonal coincide con la que presentan los átomos de las terrazas de ambas muestras. Los planos de deslizamiento de una estructura compacta *FCC* son los planos $\{111\}$, que son los más compactos. Los cuatro planos $\{111\}$ equivalentes forman un tetraedro regular. Por tanto, si se toma como superficie uno de estos planos, los otros 3 restantes intersectan la superficie formando 120° entre ellos, como se muestra en la figura 3.7 (c). Al indentar esta superficie, se nuclean dislocaciones en estos planos que se propagan por *cross-slip* o deslizamiento cruzado a lo largo de las direcciones compactas $\langle 110 \rangle$ [10]. El movimiento de las dislocaciones a lo largo de los planos $\{111\}$ y el deslizamiento cruzado de unos a otros, dejan a su paso terrazas en la superficie que forman 60° o 120° . En la figura 3.7 (a) y (b) se puede observar cómo el material desplazado en las nanoindentaciones sigue las direcciones de los planos $\{111\}$.

3.3.3. Curvas de fuerza *vs* penetración de la muestra plana Au(111)

En las curvas de fuerza *vs* penetración para la muestra plana Au(111) se observan las dos regiones típicas de este tipo de curvas: la región correspondiente a la deformación elástica y la correspondiente a la deformación plástica.

La zona inicial elástica, correspondiente a bajas penetraciones del indentador, es una curva continua. Esta región de la curva se ajusta correctamente a la dependencia que se obtiene según el modelo de elasticidad propuesto por Hertz, descrito en el apéndice C. Esta región de la curva de fuerza corresponde con el rango de penetración en el que el material es deformado de manera reversible: cuando se retira la punta, la deformación del material desaparece sin dejar huella permanente en la superficie del material.

En la segunda región de la curva de fuerza *vs* penetración aparecen discontinuidades relacionadas con la nucleación de dislocaciones debido a la deformación permanente del material. Esta región de la curva de fuerza corresponde al comportamiento plástico. El punto que separa la región elástica de la plástica se denomina límite elástico (o *yield point*, YP). En la figura 3.9

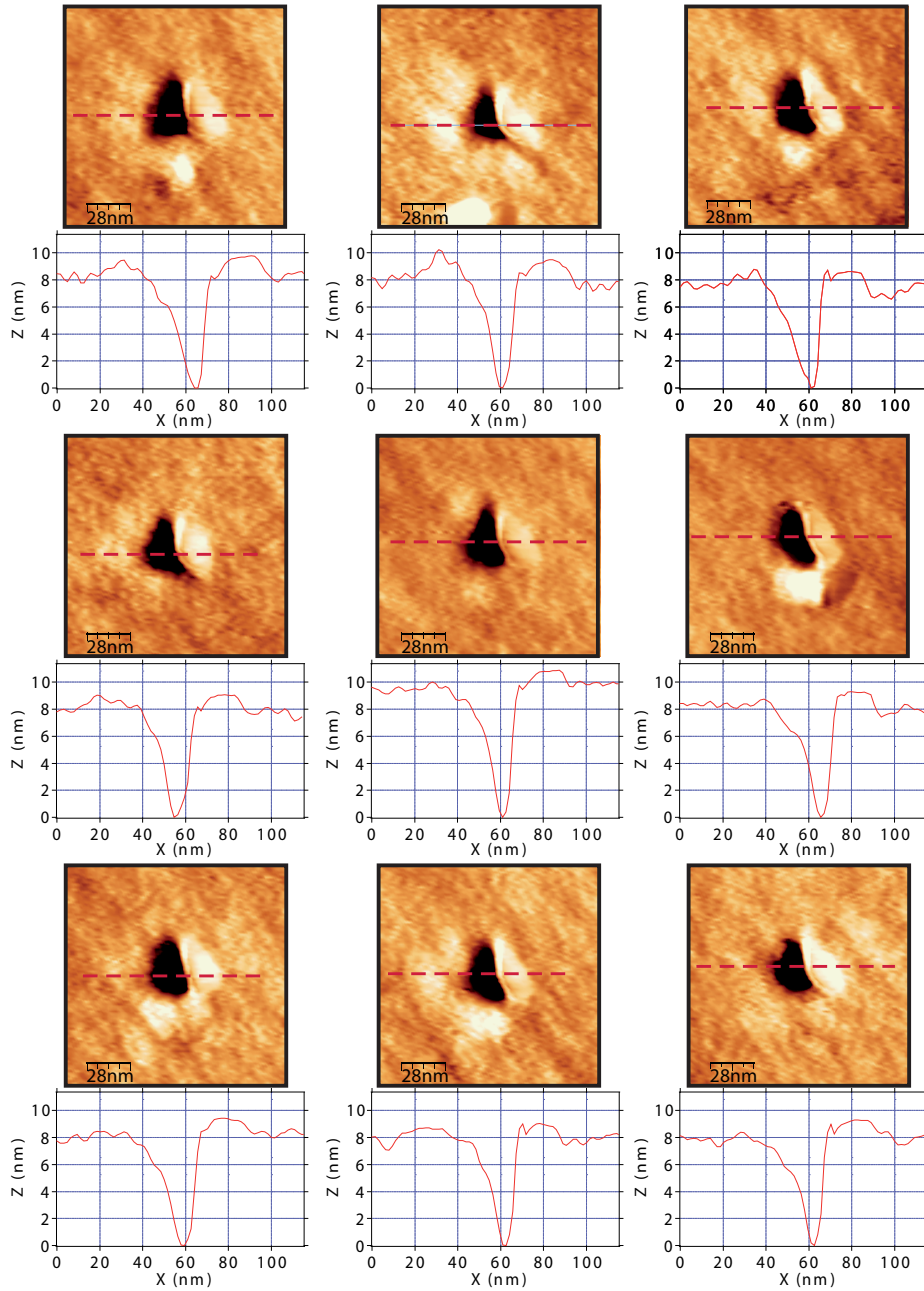


Figura 3.6: Perfiles de las imágenes de nanoindentaciones de la matriz de la figura 3.5 El valor de carga máxima aplicada es constante para todas las indentaciones. Es destacable la reproducibilidad en la forma de las huellas además de en el tamaño lateral y en la profundidad. Los ejes vertical y lateral de los perfiles tienen todos la misma escala.

3.3 Resultados experimentales

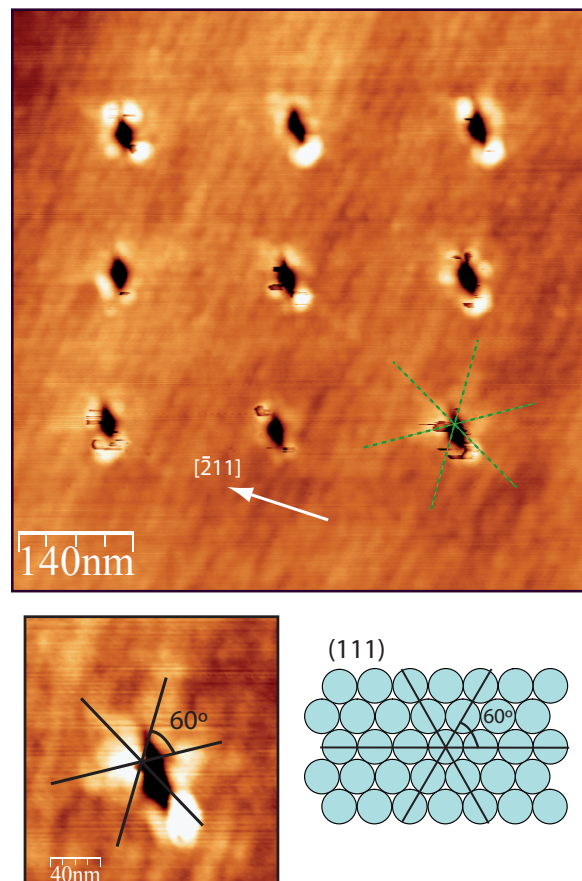


Figura 3.7: Imagen de las huellas de matriz de nanoindentaciones sobre Au(788). El material apilado en torno a las huellas sigue las direcciones de los planos compactos $\langle 110 \rangle$ como consecuencia del deslizamiento de las dislocaciones creadas al indentar.

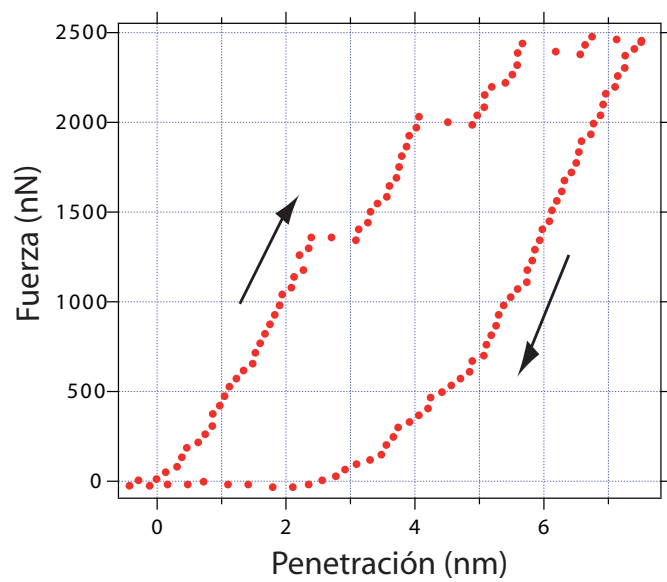


Figura 3.8: Curvas de carga y de descarga para la muestra plana de Au(111). Se observa la presencia de histéresis debido a que se ha superado el límite elástico.

3.3 Resultados experimentales

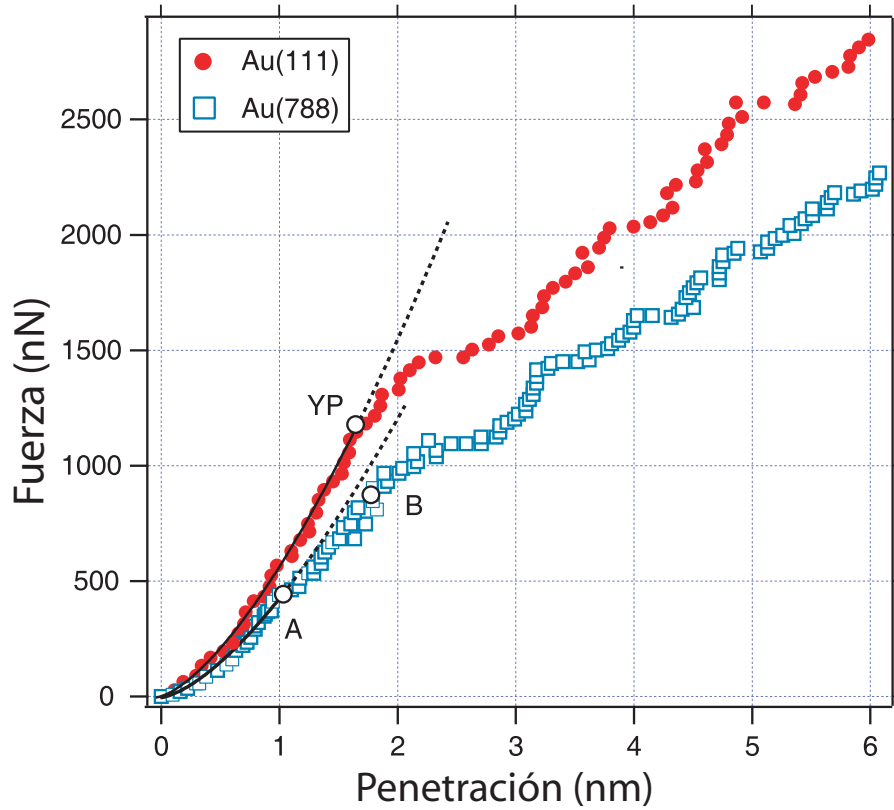


Figura 3.9: Curvas de fuerza *vs* penetración representativas de las superficies plana, Au(111), y escalonada, Au(788). Se muestran también los ajustes de las regiones elásticas al modelo de Hertz. El límite elástico de la muestra plana se etiqueta como YP y el de la muestra escalonada como A.

se ha representado el límite elástico de la muestra plana de Au(111) marcado como YP y de la muestra de Au(788), marcado como A.

Al aplicar una fuerza sobre la superficie plana con un valor que supera el límite elástico aparece histéresis en las curvas de fuerza *vs* penetración. Al retirar la punta con la que se aplica la fuerza, los valores de la fuerza y de la penetración no se superponen con los registrados en la curva de carga. Este fenómeno se observa en la figura 3.8. La histéresis es debida a la deformación permanente de la superficie. Cuando se indenta, se aplica una fuerza sobre los átomos de la muestra que hace que éstos se desplazan de su posición de equilibrio, y así crear una dislocación. La energía proporcionada por la punta es la que los átomos han absorbido. De esta manera los átomos han sido capaces de superar la barrera de potencial para desplazarse de su posición de equilibrio inicial a otra equivalente en el cristal. La histéresis registrada en las curvas de fuerza refleja el trabajo realizado por la punta de forma que éste se puede cuantificar a partir del área encerrada entre las curvas de carga y de descarga.

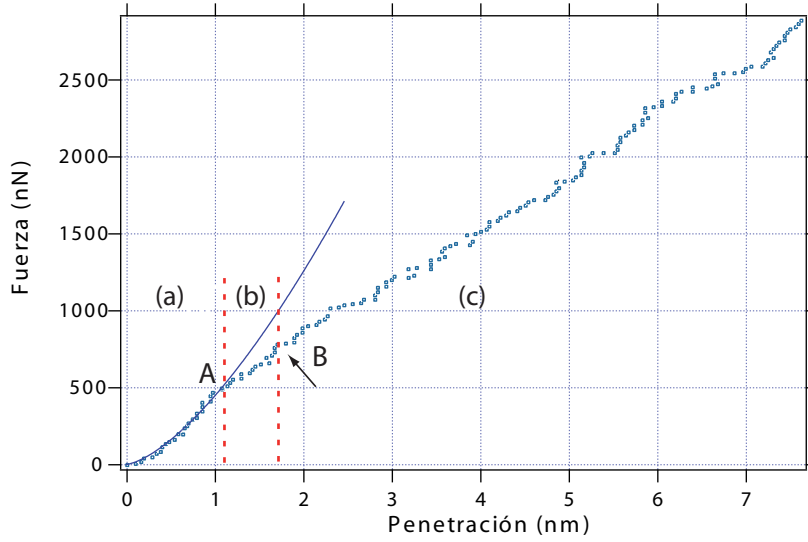


Figura 3.10: Curva de fuerza *vs* penetración típica realizada sobre la superficie Au(788). La flecha negra indica la primera discontinuidad abrupta de la curva.

3.3.4. Curvas de fuerza *vs* penetración de la muestra escalonada Au(788)

En la figura 3.10 se presenta la curva de fuerza *vs* penetración representativa de la superficie escalonada Au(788). En ella se identifican tres regiones: la región elástica para pequeñas penetraciones marcada como (a); a partir del primer salto brusco, se encuentra la región plástica marcada como (c), similar a la de la muestra plana; Además, a diferencia del caso general de la muestra plana, se identifica una zona intermedia entre las regiones elástica y plástica que en la figura 3.10 está marcada con la letra (b).

La región elástica de la curva de fuerza de la muestra Au(788) presenta el comportamiento típico asociado a la deformación elástica. Es una curva continua, sin discontinuidades. Para pequeñas penetraciones en el rango de fuerzas de esta región, no existe deformación permanente del material. Como en el caso de la superficie plana, esta región puede ajustarse de forma correcta al modelo propuesto por Hertz tal y como puede observarse en la figura 3.10. El final de la zona elástica o límite elástico se etiqueta con la letra A, como ya se ha mencionado.

Para la muestra escalonada, la desviación del comportamiento elástico de las curvas de fuerza (límite elástico) ocurre de manera continua, sin que se observen las discontinuidades típicas de la nucleación de dislocaciones (*pop-ins*) tal y como ocurre en el caso de las curvas típicas de Au(111). Esta región intermedia se desvía del comportamiento elástico de forma suave sin que se observen discontinuidades. En las curvas de fuerza *vs* penetración de la muestra plana no se observa una región de comportamiento similar a la zona intermedia (b) en la figura 3.10. Esta

3.3 Resultados experimentales

región es característica de la muestra escalonada y presenta propiedades comunes de la región elástica y de la región plástica, razón por la que se le ha denominado región *cuasiplástica*.

La primera discontinuidad en la curva se observa más allá de límite elástico. A partir de esta discontinuidad, la curva de fuerza tiene un comportamiento similar al de la región plástica de la curva de fuerza de la muestra plana. La región (c) en la curva de fuerza de la muestra escalonada de la figura 3.10 se identifica como la zona plástica. En las figuras 3.9 y 3.10 el comienzo de la región plástica están marcados como *B*.

Curvas de carga y de descarga en las distintas regiones de la muestra escalonada Au(788)

Para estudiar con mayor detalle el comportamiento de la región *cuasiplástica* se han realizado indentaciones en las que el valor de la fuerza máxima aplicada está dentro del rango de cada una de las tres regiones: elástica, *cuasiplástica* y plástica. En la figura 3.11 se representan tanto las curvas de carga como las de descarga para las curvas de fuerza en cada una de las tres regiones.

Curva a) Las indentaciones realizadas con una fuerza máxima cuyo valor se encuentra por debajo del límite elástico (punto A en la figura 3.9), no presentan histéresis. Es decir, las curvas de carga y descarga en la curva de fuerza, solapan. La imagen de AFM después de realizar la indentación en este rango de fuerza, no presenta ninguna evidencia de huella. La dependencia de las curvas de fuerza *vs* penetración ajustan en todo su rango al modelo propuesto por Hertz.

Curva b) Para las indentaciones realizadas con una fuerza máxima cuyo valor se encuentra dentro del rango de fuerzas que comprende la región intermedia o región *cuasiplástica*, no se observa una histéresis significativa en las curvas de carga y de descarga. Por el contrario, se observa cómo las curvas de fuerza se desvían del comportamiento elástico de manera continua, sin la presencia de discontinuidades en la curva. En este caso tampoco, se observan huellas en las imágenes de AFM medidas después de realizar estas indentaciones.

Curva c) Al aplicar una fuerza máxima cuyo valor supera el punto B de la figura 3.10 el comportamiento de las curvas de fuerza es análogo a la región plástica de las curvas de fuerza de la muestra plana. En las curvas de fuerza *vs* penetración aparecen las discontinuidades y se observa histéresis ya que las curvas de carga y de descarga no se superponen. En la imagen de AFM de la superficie después de indentar se observa claramente la presencia de una huella.

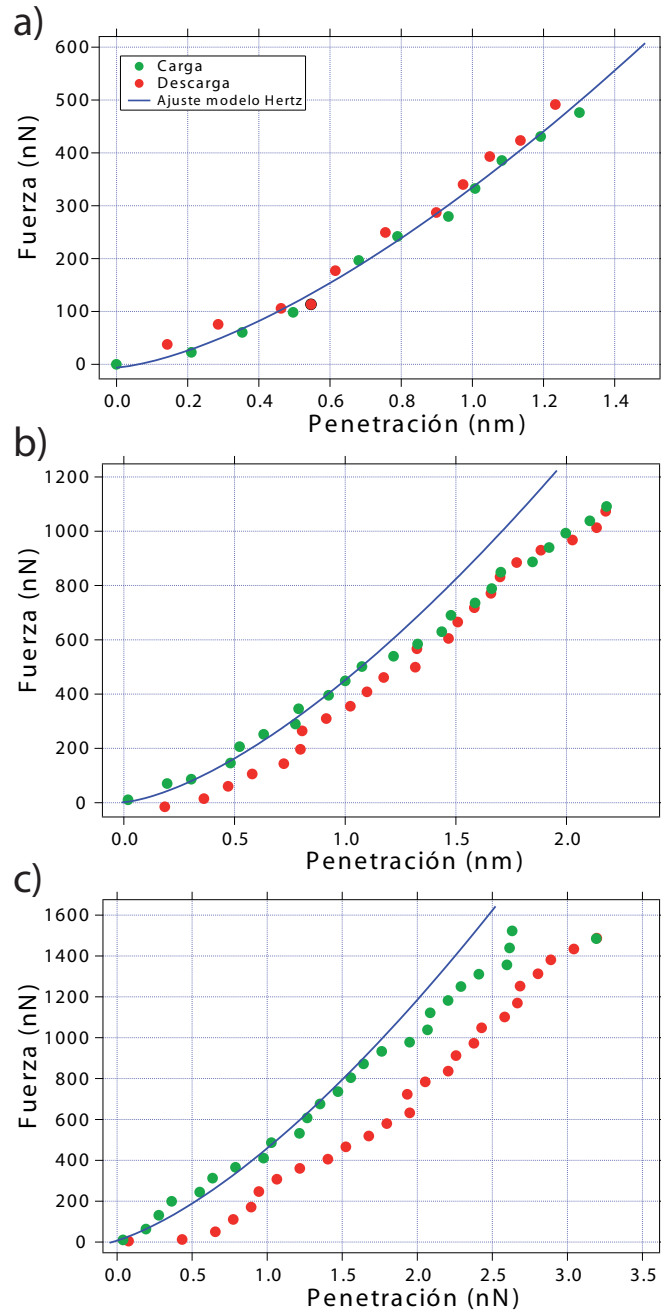


Figura 3.11: Curvas de fuerza *vs* penetración en Au(788) para el proceso de carga y de descarga al aplicar la fuerza. a) Fuerza máxima aplicada dentro del límite elástico. Las curva de carga y de descarga se superponen. La curva se puede ajustar al modelo propuesto por Hertz. b) El valor de la fuerza máxima aplicada está comprendido en el rango de fuerzas de la región *cuasiplástica*. La curva de fuerza se desvía de forma continua del comportamiento de la región puramente elástica y del ajuste a Hertz (representado por la línea continua azul). c) Régimen plástico. La flecha negra señala la primera discontinuidad de la curva de fuerza.

3.3 Resultados experimentales

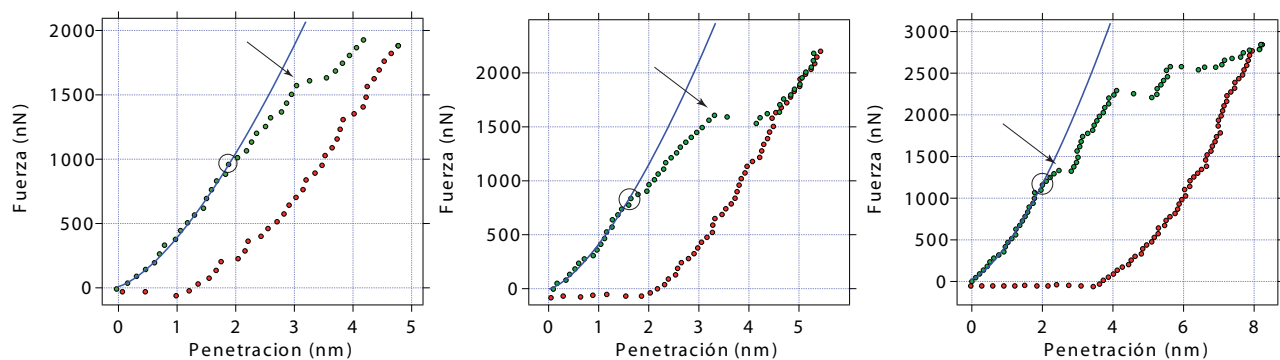


Figura 3.12: Curvas de fuerza *vs* penetración de la muestra escalonada, Au(788), con distinta fuerza máxima aplicada. En verde se representan las curvas de carga y en rojo las correspondientes curvas de descarga. En azul se muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de Hertz. Los círculos negros marcan los límites elásticos y las flechas negras las primeras discontinuidades de cada curva. Entre el límite elástico y la primera discontinuidad de cada curva, se encuentra la región *cuasiplástica*.

En la figura 3.12 se representan cuatro curvas de fuerza *vs* penetración de la muestra escalonada en la que la fuerza máxima aplicada es distinta en cada caso. Se representan las curvas de carga y las de descarga. La región elástica de cada curva se ajustan al modelo de Hertz. Los círculos negros marcan los límites elásticos y las flechas negras la primera discontinuidad de cada curva. Entre la región elástica (límite elástico) y la región plástica (primera discontinuidad), se encuentra la región *cuasiplástica*.

Región elástica Au(788)

A partir del ajuste de Hertz de las zonas elásticas tanto del Au(111) plano como de la muestra escalonada Au(788), se ha podido determinar el módulo de Young. Se realiza un ajuste de las curvas de fuerza *vs* penetración al modelo de Hertz, según la ecuación:

$$F = \frac{4}{3} R^{1/2} E^* \delta^{3/2} \quad (3.1)$$

donde R es el radio de la punta ($R = 45$ nm para la punta de diamante) y E^* es el módulo de Young reducido para la punta y la muestra, que depende de los módulos de Young y de los módulos de Poisson tanto del material de la punta como del material de la muestra [11]. Se indican con subíndices 1 y 2 para indicar punta y muestra, respectivamente.

A partir de los valores obtenidos como resultado del ajuste de la zona elástica al modelo de Hertz se han determinado los valores de E^* para las dos superficies. Los valores obtenidos son:

$$E_{(111)}^* = 61 \pm 3 \text{ GPa}$$

$$E_{(788)}^* = 50 \pm 2 \text{ GPa}$$

De forma que los valores del módulo de Young, E (considerando un $\nu_{Au}=0.42$):

$$E_{(111)} = 50,2 \pm 2,5 \text{ GPa}$$

$$E_{(788)} = 41,2 \pm 1,6 \text{ GPa}$$

Como puede observarse, el valor del módulo de Young es mayor para el caso de la muestra plana (111) que para el caso de la muestra escalonada (788). El módulo de Young es un parámetro que caracteriza el comportamiento elástico del material, según la dirección en la que se aplica la fuerza. Además proporciona información sobre el entorno atómico en el cristal. La presencia de los escalones en la superficie de Au(788) reduce el área de contacto entre punta y muestra, por lo que para una misma fuerza aplicada en las dos superficies el valor de la tensión normal aumenta. Los resultados obtenidos en el cálculo del módulo de Young, E , no implican necesariamente que el valor para la muestra escalonada sea intrínsecamente menor que el de la muestra plana, sino que puede ser debido a un efecto del aumento de la presión.

3.3 Resultados experimentales

En la determinación del valor del módulo de Young se han realizado ajustes de varias curvas experimentales al modelo de Hertz. Además de la dispersión propia asociada al grupo de valores obtenidos, la mayor fuente de error es la elección del punto tomado como cero de la fuerza. La elección del origen de las fuerzas en las curvas de fuerza *vs* penetración se discutió en el apartado 2.2.4 del capítulo 2. Pequeños cambios en la elección del origen pueden dar lugar a distintos ajustes de la curva de fuerza *vs* penetración y esto a su vez valores ligeramente distintos del módulo de Young. Esta fuente de error se ha tenido en cuenta en las incertidumbres asociadas a los valores de E .

Región *cuasiplástica* Au(788)

La región intermedia, presenta características que se identifican como propias de la zona elástica pero también otras que son propias de la región plástica. Por esta razón se ha elegido el término “cuasiplástica” en su denominación. En la región *cuasiplástica*, la curva de fuerza se desvía del comportamiento elástico aunque lo hace de forma suave luego no se observan saltos bruscos como ocurre en el caso de la región plástica en la muestra plana.

Por otro lado, las curvas de carga y de descarga no presentan histéresis, como se verá en el siguiente apartado. Además no se forman huellas permanentes en la superficie de la muestra después de realizar las indentaciones. Como se discutirá más adelante, gracias a las simulaciones atomísticas es posible determinar el origen físico de esta región intermedia.

Región plástica Au(788): Límite elástico

Con el objetivo de cuantificar el valor del límite elástico tanto para la muestra plana como para la muestra escalonada, se ha realizado un estudio estadístico de varias curvas de fuerzas para cada superficie. Como ya se ha mencionado anteriormente, se entiende como límite elástico el valor de la fuerza a la cual la curva de fuerza se desvía del comportamiento elástico. Siguiendo esta definición para la superficie plana el límite elástico es el punto equivalente al punto YP en la figura 3.9 y para la superficie escalonada el punto marcado como A.

En la figura 3.13 se representan los valores de los límites elásticos para un conjunto de curvas de fuerza *vs* penetración correspondiente a indentaciones realizadas con la punta de diamante sobre la muestra plana y sobre la escalonada. Cada grupo de datos tiene un valor medio y una dispersión asociada.

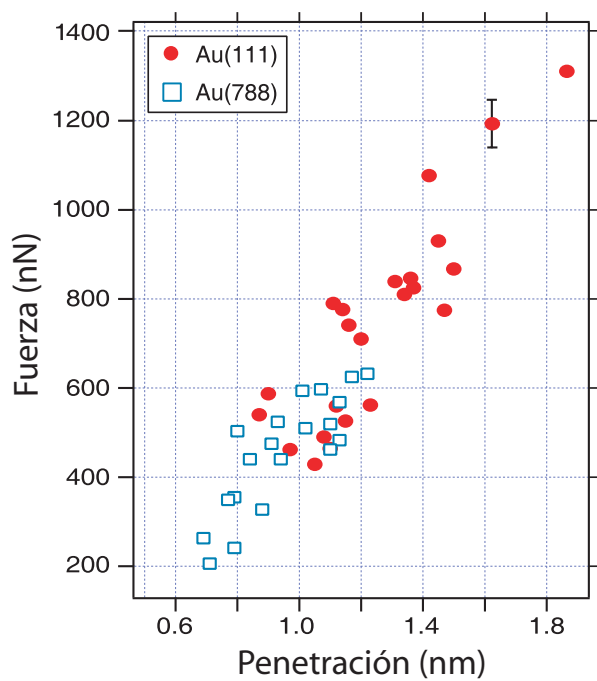


Figura 3.13: Estudio estadístico de los valores del límite elástico de las superficies plana y escalonada para varias curvas de fuerza *vs* penetración .

3.3 Resultados experimentales

A partir de la distribución de puntos de la figura 3.13, se obtiene para el valor medio del límite elástico de la muestra plana y de la escalonada:

$$F_{yield}(788) = 465 \pm 130nN$$

$$F_{yield}(111) = 750 \pm 240nN$$

El límite elástico de la muestra escalonada es un 38 % inferior al de la muestra plana. En ambos casos las incertidumbres asociadas a los valores del límite elástico son altas. Los errores relativos para la superficie escalonada y para la plana son de 28 % y 32 % respectivamente.

En general, los parámetros obtenidos a partir de los experimentos de nanoindentación presentan una gran dispersión de un experimento a otro. Esto es debido a que en cada indentación, el punto que se ha elegido en la superficie varía localmente. No sólo cambia la topografía, sino que los defectos en la superficie y por debajo de ésta varían en cada punto.

Una posible explicación al hecho de que exista mayor dispersión en los valores del límite elástico para la muestra plana que para la escalonada, es porque la presencia de defectos en la superficie (o por debajo de ésta) es más crítica al indentar sobre la muestra plana que al indentar sobre la muestra con defectos. En ausencia de imperfecciones en la superficie, la presencia de un defecto puede cambiar el valor del límite elástico [3, 4]. La presencia de un defecto en una superficie escalonada será mínima frente al efecto colectivo que la distribución homogénea de defectos tiene sobre las propiedades mecánicas.

Tensión de cizalla

La tensión de cizalla es el parámetro que cuantifica la tensión necesaria para que un plano deslice sobre otro, es decir, para que nucleee una dislocación. Se trata por tanto de una de las magnitudes físicas más relevantes a la hora de estudiar la plasticidad incipiente.

Según la teoría del continuo del modelo de Hertz [11] tensión de cizalla resuelta máxima es (véase apéndice C):

$$\tau = 0,31p_0 \quad (3.2)$$

en donde p_0 es la tensión normal máxima

$$p_0 = \left(\frac{6FE^{*2}}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} \quad (3.3)$$

A partir de las ecuaciones 3.2 y C.9 y de los valores experimentales de los límites elásticos obtenidos para ambas superficies, se calculan los valores:

$$\tau(788) = 1,6 \pm 0,2GPa$$

$$\tau(111) = 2,1 \pm 0,2GPa$$

El valor correspondiente para la muestra plana de Au(111) concuerda con los valores encontrados en la literatura de 1.8 GPa [12], 1.5-4 GPa [4], 2-6.5 GPa [13] para el mismo monocristal de Au(111), obtenidos también a partir de experimentos de indentaciones con AFM.

Este valor experimental de la tensión de cizalla es del mismo orden que el valor que se espera en el caso de un cristal ideal sin defectos. La tensión de cizalla ideal se determina calculando la tensión de cizalla necesaria para nuclear una dislocación en un plano y una dirección determinados. Este valor se puede estimar a partir de la expresión:

$$\tau^{th} = \mu/2\pi \quad (3.4)$$

Este valor corresponde al deslizamiento de un plano sobre otro en un cristal ideal [2], en donde μ es el módulo de cizalla del oro. El valor del módulo de cizalla para el oro es $\mu_{Au} \approx 27$ GPa por lo que el valor teórico de la tensión de cizalla es $\tau^{th} \approx 4.3$ GPa, valor que es del mismo orden que los valores experimentales.

Cuando se realizan nanoindentaciones, el radio aproximado del volumen por debajo del indentador que sufre el efecto de la presión aplicada es del orden de 50 nm. Por otro lado, la distancia media entre dislocaciones en un cristal a temperatura ambiente es de $1 \mu\text{m}$ [14]. Ya que $50 \text{ nm} \ll 1 \mu\text{m}$, puede suponerse que el volumen que sufre los efectos de la nanoindentación no contiene dislocaciones preexistentes, por lo que posee la estructura de un cristal ideal. Por lo tanto, cuando se indenta un volumen de este tamaño han de nuclearse nuevas dislocaciones. De esto se deduce que sea necesario que el valor de la tensión de cizalla sea próximo al ideal tal y como se observa experimentalmente.

3.4. Simulaciones atomísticas de nanoindentaciones

Con el objetivo de descubrir el mecanismo de plasticidad incipiente en la muestra escalonada, se han realizado simulaciones atomísticas, que permitirán estudiar la evolución del sistema a medida que se indenta. Se podrá estudiar la configuración atómica del sistema según se va deformando.

Las simulaciones se han realizado en celdas de $\sim 1.5 \cdot 10^6$ átomos utilizando el método del potencial del átomo embebido (*embedded atom potential*) [15]. Para las simulaciones realizadas en este trabajo, el indentador se ha modelizado como un potencial puramente repulsivo, considerándolo como esférico, inerte y sin fricción. El potencial se puede expresar de la forma:

$$U(r) = A \cdot H(R - r) \cdot (R - r)^3 \quad (3.5)$$

3.4 Simulaciones atomísticas de nanoindentaciones

donde $H(r)$ es la función escalón de Heaviside, A es la constante de rigidez del indentador elegida en este caso como $A=3.3 \text{ eV}/\text{\AA}$ y R el radio de la punta, $R=45 \text{ nm}$. El valor de la rigidez está elegido de tal manera que sólo los átomos de la superficie están en contacto directo con el indentador. La dinámica de la simulación consiste en acercar el indentador a la superficie en pequeños pasos ($\Delta z = 0.02 \text{ \AA}$) y permitir en cada paso que la energía potencial del sistema se minimice utilizando un algoritmo de gradientes conjugados [16]. El tamaño lateral de la celda utilizada ha sido de $39 \times 37 \text{ nm}^2$ y las condiciones de contorno son tales que obligan a los elementos de la diagonal de los tensores σ_{XX} y σ_{YY} a ser iguales a cero. Asimismo, los átomos de la base de la celda se han fijado en la dirección Z (perpendicular) aunque se pueden mover a lo largo del plano XY durante el proceso de minimización de la energía. Este método de simulación se suele denominar *cuasiestático* en la literatura.

La herramienta visual para estudiar la estructura del sistema es el programa *AtomeEye* [17]. Gracias a este programa se puede visualizar la evolución de los átomos por debajo de la superficie al aplicar una fuerza. Debido al alto número de átomos de la celda ($\sim 10^6$) se representan únicamente los átomos que están sobre la superficie y los átomos por debajo de ésta que han sufrido un desplazamiento por encima de un cierto umbral como consecuencia de la fuerza aplicada. De esta manera el trabajo de las simulaciones permite completar el trabajo experimental y entenderlo en mayor profundidad.

Una de las principales ventajas de las simulaciones, es que a medida que se aumenta (o disminuye) la fuerza aplicada, puede obtenerse la evolución de magnitudes físicas que aportan información sobre el estado del sistema (algunas difícilmente accesibles de forma experimental) como son: la fuerza aplicada, la deformación, la energía potencial, la distribución de tensiones, el parámetro de centrosimetría etc. Además se puede observar la evolución del sistema al indentar y localizar los defectos topográficos creados como pueden ser las dislocaciones, las terrazas originadas etc.

3.4.1. Curvas de fuerza frente a penetración

También se han representado las curvas de fuerza *vs* penetración en el caso de las indentaciones simuladas para el caso de las muestras plana $\text{Au}(111)$ y escalonada $\text{Au}(788)$. Las observaciones realizadas son similares a las de las curvas experimentales (ver figura 3.14):

- Las curvas de fuerza tanto para la muestra plana como para la escalonada presentan una región elástica continua que ajusta al modelo de elasticidad propuesto por Hertz.
- La curva que corresponde a la muestra escalonada se desvía del comportamiento elástico de forma continua, sin la presencia de discontinuidades.

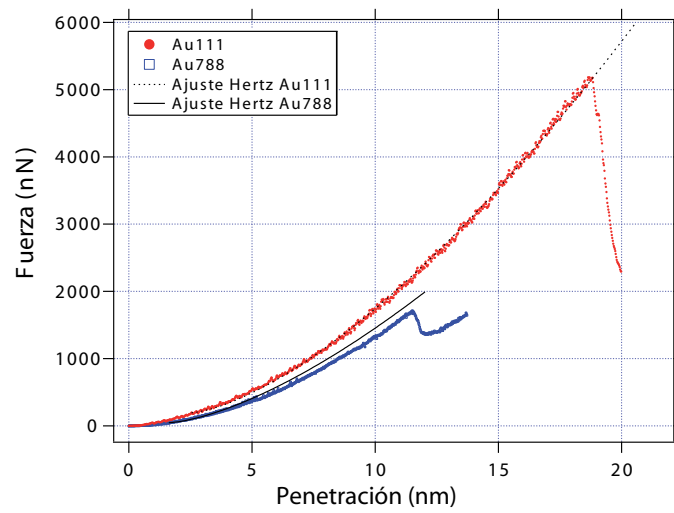


Figura 3.14: Curva fuerza *vs* penetración obtenida a partir de las simulaciones atomísticas realizadas en Au(111) y Au(788). Las curvas negras representan las curvas según el modelo de Hertz. Se observa que la curva que corresponde a la superficie escalonada se desvía de dicho modelo antes de que la primera discontinuidad tenga lugar.

3.4 Simulaciones atomísticas de nanoindentaciones

	Curva continua	Ajuste Hertz	Huella permanente	Histéresis	Discontinuidades	Disloc. en simulaciones
Elástica	✓	✓	—	—	—	—
Cuasiplástica	✓	—	—	—	—	✓
Plástica	—	—	✓	✓	✓	✓

Tabla 3.1: Características de las tres regiones de las curvas de fuerza *vs* penetración del Au(788) tanto experimentales como simuladas.

- En las curvas correspondientes a la muestra plana y a la escalonada, aparecen discontinuidades que indican el comienzo de la región plástica. Para el caso de la curva de la muestra plana esta discontinuidad coincide con el punto en el que la curva se desvía del comportamiento hertziano.
- La curva de fuerza *vs* penetración de la superficie escalonada tiene un valor del límite elástico inferior al correspondiente de la superficie plana.

La conclusión más importante que puede extraerse es que tal y como ocurría en el caso experimental, se observa una región intermedia entre las zonas elástica y plástica en las curvas de fuerza *vs* penetración de las simulaciones.

3.4.2. Mecanismos de plasticidad incipiente

Gracias al programa *Atomeye* se pueden visualizar los átomos, en concreto los átomos que se han desplazado de su posición de equilibrio. A medida que el sistema evoluciona, los átomos se mueven como consecuencia de la fuerza aplicada por el indentador. Además los valores de magnitudes físicas como la fuerza y la penetración del indentador en la muestra pueden observarse como resultado a medida que el sistema progresa. Por lo tanto, se puede hacer una correspondencia entre el estadio de la curva de fuerza y la evolución de los átomos por debajo de la superficie para el mismo instante en el que se esté analizando la curva.

En el régimen elástico, los átomos se desvían ligeramente de su posición de equilibrio pero sin cambiar de posición atómica. Esta situación se corresponde con la región de las curvas de fuerza que ajustan al modelo de elasticidad de Hertz. En las imágenes de las simulaciones no se observa ningún cambio apreciable salvo los átomos pertenecientes a la superficie que se desvían ligeramente de su posición de equilibrio. Este efecto puede apreciarse en la imagen (a) de la figura 3.19 en la que únicamente tiene lugar deformación elástica de unos pocos átomos pertenecientes a escalones de la superficie.

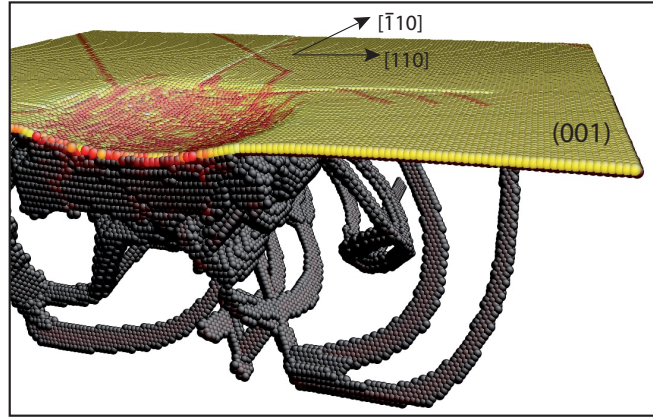


Figura 3.15: Dislocaciones creadas cuando se indenta una superficie de Au(111) para el caso de una fuerza aplicada por encima del límite elástico. Se pueden observar los escalones creados debido al movimiento y deslizamiento de las dislocaciones generadas bajo el indentedor.

Si se continúa aumentando la fuerza al indentar, se puede identificar para la superficie plana el primer salto de la curva de fuerza *vs* penetración con la nucleación abrupta de múltiples lazos de dislocación en cualquiera de los cuatro planos de deslizamiento $\{111\}$ equivalentes. Este efecto se observa en la figura 3.15. Para fuerzas inferiores, no se observa la creación de dislocaciones antes de esta primera discontinuidad.

Para la muestra escalonada, sí que existe nucleación de dislocaciones *antes* de que se observe el primer salto abrupto en la curva de fuerza. Por debajo de la superficie, se observa la aparición de dislocaciones en los escalones tan pronto como la punta entra en contacto con la muestra. Los átomos que pertenecen al escalón son *empujados* de manera continua por la punta, creando una dislocación parcial y la correspondiente falta de apilamiento en la dirección de deslizamiento. Estas dislocaciones se nuclean en los planos $\{111\}$ que contienen los escalones. Éstos, son los planos $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ y los (111) . Los planos (111) son paralelos a la superficie (figura 3.17). Al retirar la punta las dislocaciones contenidas en los planos $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ desaparecen. Se puede decir que son dislocaciones reversibles en el sentido de que no permanecen en ausencia de la fuerza aplicada. Los átomos se reordenan de tal manera que las dislocaciones creadas desaparecen.

Por el contrario, las dislocaciones que han nucleado en los planos (111) paralelos a la superficie, sí permanecen. Como resultado de la nucleación de estas dislocaciones paralela a la superficie, se observa esquinas (*kinks*) permanentes en la superficie. Un ejemplo de esta situación, se muestra en la figura 3.16.

El hecho de que no se observen huellas permanentes después de indentar en este rango de fuerzas coincide con la observación experimental de la región denominada *cuasiplástica*. Al

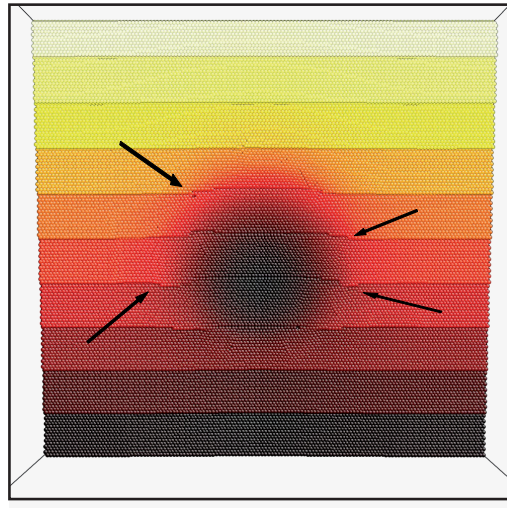


Figura 3.16: Esquinas o *kinks* en la superficie de Au(788) durante una indentación, aplicando fuerzas dentro de la región *cuasiplástica*.

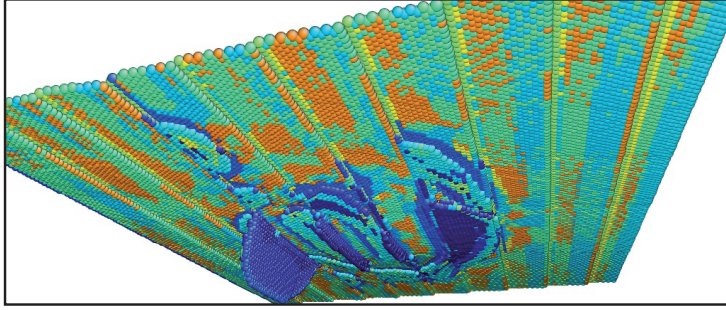


Figura 3.17: Nucleación de dislocaciones en la región *cuasiplástica*, en los planos $(1\bar{1}\bar{1})$ y los (111) que contienen los escalones. Las dislocaciones en los planos $(1\bar{1}\bar{1})$ son reversibles en el sentido de que desaparecen al retirar la fuerza aplicada.

tomar una imagen después de indentar dentro del rango de fuerza correspondientes a la zona *cuasiplástica*, no se observó traza permanente. La resolución lateral del AFM no permite la observación de las esquinas en la superficie. Por tanto, el comportamiento descrito en las simulaciones, se identifica con la región *cuasiplástica* experimental. Es importante destacar entonces que la actividad de dislocaciones en planos que contienen a los escalones, tiene lugar antes de que aparezca la primera discontinuidad abrupta en la curva de fuerza.

La transición entre la región *cuasiplástica* y plástica convencional coincide con la aparición de la primera discontinuidad abrupta en la curva de fuerza. Relacionada con esta discontinuidad de la curva de fuerza simulada aparece la nucleación de múltiples dislocaciones en cualquiera de los cuatro planos $\{111\}$ equivalentes, no necesariamente en aquéllos que contienen a los escalones de la superficie. Para la muestra escalonada se puede ver la nucleación de dislocaciones correspondientes a la región plástica en la figura 3.18 y en la imagen (c) de la figura 3.19 comparada con la nucleación de dislocaciones de la muestra plana, imagen (d). Algunas de estas dislocaciones serán el resultado de deslizamiento cruzado (*cross-slip*), multiplicación o movimiento de dislocaciones. Además las dislocaciones creadas después de la aparición de la primera discontinuidad abrupta son permanentes: no desaparecen al retirar la punta. En la superficie se observa una huella permanente al igual que ocurre en el caso experimental.

Tensión de cizalla

Se puede calcular la tensión de cizalla resuelta de las simulaciones a partir de la ley de Schmid [18,19]:

$$\sigma_r = \hat{b} \cdot \tilde{\sigma} \cdot \hat{n} \quad (3.6)$$

3.4 Simulaciones atomísticas de nanoindentaciones

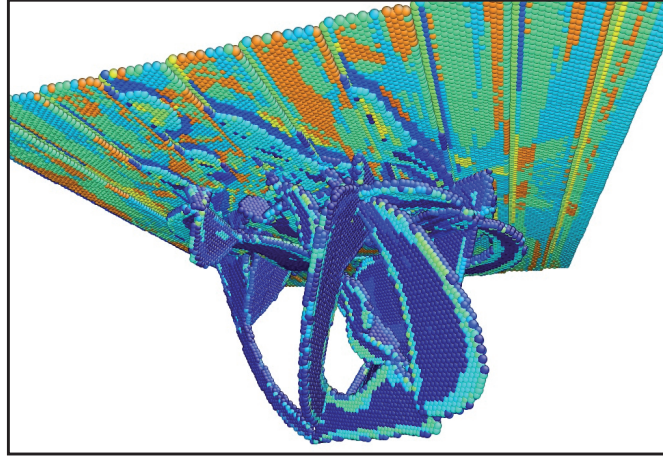


Figura 3.18: Nucleación de dislocaciones en la región plástica para el caso del Au(788).

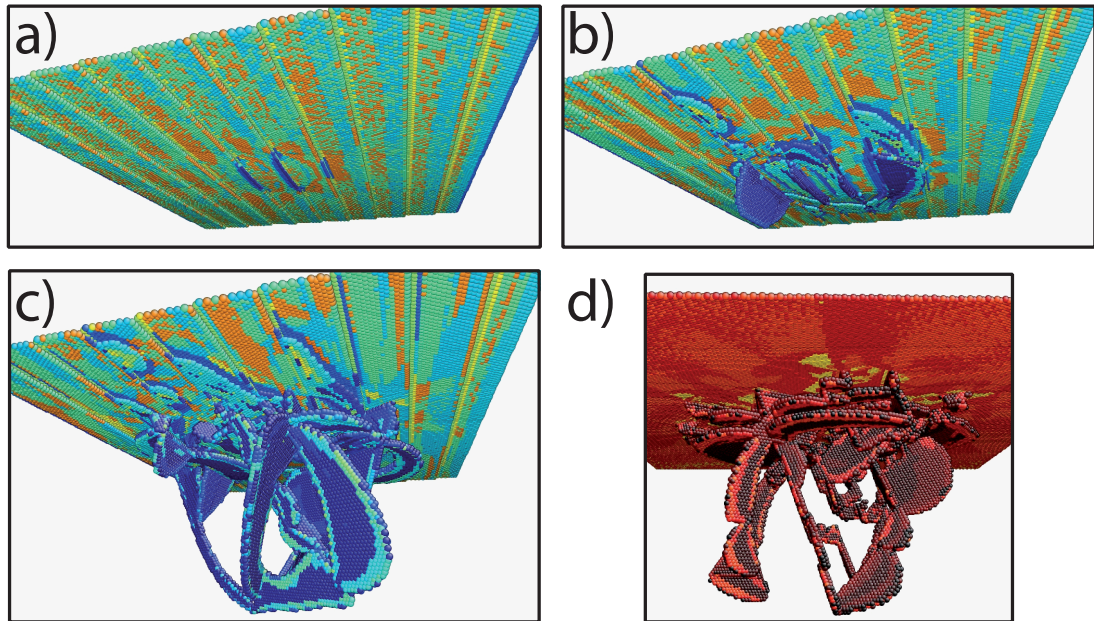


Figura 3.19: Nucleación de dislocaciones en los distintos regímenes a medida que la fuerza aumenta y el sistema evoluciona. En Au(788) (a) nucleación incipiente de las dislocaciones en los bordes de los escalones. (b) Región *cuasiplástica* se puede observar la nucleación heterogénea de las dislocaciones en los bordes de los escalones. (c) Región plástica, aparición de dislocaciones en cualquier plano equivalente $\{111\}$ análogamente a la deformación plástica en el caso de la muestra plana Au(111) (d).

en donde $\tilde{\sigma}$ es el tensor de tensiones atómico, y \hat{b} y \hat{n} son el vector de deslizamiento unitario y el vector ortonormal del plano de deslizamiento respectivamente. Esta fórmula es la proyección de las tensiones en el plano y dirección de deslizamiento. A partir de los tensores de tensiones para las muestras plana y escalonada en el instante antes de que los planos deslicen, obtenemos:

$$\tilde{\sigma}(788) \approx 2GPa$$

$$\tilde{\sigma}(111) \approx 4GPa$$

Al igual que en el caso experimental, el valor de la tensión de cizalla para la superficie plana es aproximadamente el doble que en el caso de la escalonada. La discrepancia de los valores absolutos obtenidos a partir de las simulaciones respecto de los teóricos, pueden ser debidos a varios factores, que se discuten a continuación.

- Las superficies simuladas se consideran ideales en el sentido de que no se tienen en cuenta los defectos preexistentes que pudiera haber tanto el volumen como en la superficie. Los únicos tipos de defectos que se tienen en cuenta, son la distribución homogénea de escalones de la superficie. La presencia local de defectos en las muestras reales podría reducir los valores de la tensión de cizalla ya que cuesta menos energéticamente mover defectos ya existentes que crear defectos nuevos.

Sin embargo, contrariamente a esto, en un monocristal de una pureza de un 99.99 % de pureza la densidad de dislocaciones puede ser tan baja como 10^5 cm^{-2} [20] o lo que es lo mismo 10^{-9} nm^{-2} . Teniendo en cuenta que el área en el que tienen lugar las simulaciones es de $39 \times 37 \text{ nm}^2 \approx 1400 \text{ nm}^2$, el número de dislocaciones que encontraríamos con la densidad de dislocaciones del monocristal sería $1.4 \cdot 10^{-6}$. Es por tanto evidente que la aproximación realizada en las simulaciones es razonable. Por tanto no parece que esta aproximación sea la causa de que los valores teóricos y experimentales difieran.

- Como se ha mencionado en el apartado 3.3.4 tal y como se deduce a partir de la ecuación 2.5, la nucleación de dislocaciones está asistida por la reducción de la barrera mecánica a través de las indentaciones, y por el efecto de la temperatura [21]. En las simulaciones realizadas, no se tiene en cuenta el efecto de la temperatura. Se tiene en cuenta únicamente el efecto de reducir la barrera de potencial al aplicar una fuerza, no por la temperatura. Con las simulaciones se estudia el límite elástico superior de los materiales. Por tanto, si se tuviera en cuenta la temperatura, el límite elástico calculado se reduciría.
- No se tiene en cuenta el efecto que pueda tener la punta al interaccionar con la muestra ya que se considera como un indentador rígido, esférico, sin fricción ni adherencia.

3.5 Discusión de la reducción en el límite elástico de la muestra escalonada

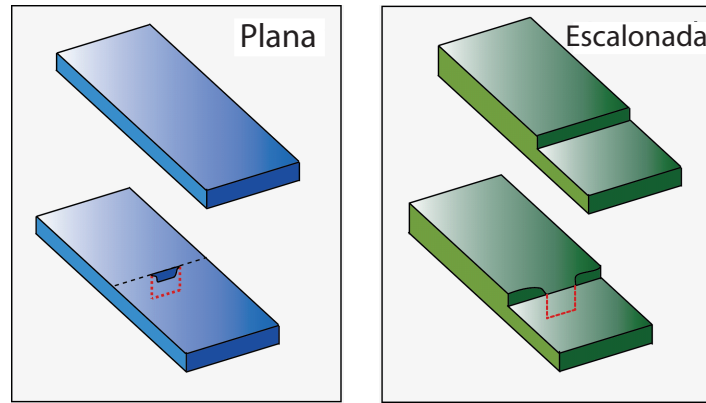


Figura 3.20: Esquema de nucleación de un lazo de dislocación en una muestra plana y en un escalón.

3.5. Discusión de la reducción en el límite elástico de la muestra escalonada

Como se ha demostrado, la nucleación de dislocaciones en los escalones reduce el límite elástico. Esto puede ser debido a que los escalones actúan como concentradores de tensión. Cuando el indentador se acerca a la superficie lo primero que entra en contacto son los escalones, por lo que el área de contacto entre la punta y la muestra se ve reducida de manera considerable respecto al caso de la superficie plana. Al reducirse el área, la presión ejercida por la punta aumenta y la tensión que experimentan los átomos en los escalones es mayor que la que experimentan los átomos en una superficie plana.

Otra explicación posible complementaria esta relacionada con el número de enlaces. Los átomos que se encuentran en los escalones tienen menos enlaces que romper para crear los lazos de dislocación que los átomos que se encuentran en la superficie plana. Como consecuencia la nucleación de dislocaciones en los escalones, resulta menos costosa energéticamente.

Por último, otra posible razón se relaciona con la energía necesaria para crear un escalón. La creación de un lazo de dislocación viene acompañado por la creación de un escalón en la superficie. La energía, E , necesaria para crear este escalón de longitud l es $E = \gamma l$, donde γ es la tensión de línea por unidad de longitud. Si se indenta sobre un escalón, éste desaparece parcialmente proporcionando la energía E que contribuirá a reducir el trabajo necesario para la creación de la dislocación [4]. En la figura 3.20 se puede ver un esquema muy simplificado de este proceso.

3.6. Conclusiones

A lo largo de este capítulo, se ha concluido que la morfología a escala atómica de una superficie influye en las propiedades mecánicas durante los primeros estadios de deformación plástica de un material.

Se ha identificado una nueva región en las curvas de fuerza *vs* penetración de la muestra escalonada, que tiene características comunes a la región elástica y a la región plástica, por lo que se ha denominado *región cuasiplástica*.

La región cuasiplástica en las curvas de fuerza *vs* penetración se desvía del comportamiento elástico convencional que se modeliza según el modelo de Hertz. Esta desviación se realiza de forma *suave*, sin la aparición de discontinuidades en la curva de fuerza.

El origen de la región cuasiplástica se haya en la *nucleación heterogénea* de dislocaciones en los bordes de los escalones contenidos en los planos de deslizamiento. Algunas de estas dislocaciones (las contenidas en planos no paralelos a la superficie) son *reversibles* en el sentido de que desaparecen al retirar la fuerza aplicada.

No se observa traza permanente después de indentar la superficie dentro del rango de fuerzas correspondiente a la región cuasiplástica.

La presencia de escalones reduce el *límite elástico* de la superficie un $\sim 38\%$ respecto al valor del correspondiente a la muestra plana. Se puede afirmar que la presencia de escalones en la superficie induce la nucleación heterogénea de dislocaciones reduciendo consecuentemente el límite elástico de la muestra.

Referencias

- [1] J. P. Hirth and J. Lothe.
Theory of dislocations.
McGraw-Hill, New York, 1968.
- [2] Ch. Kittel.
Introduction to Solid State Physics.
John Wiley and sons, New York, 3rd edition, 1971.
- [3] J. D. Kiely, R. Q. Hwang, and J. E. Houston.
Effect of surface steps on the plastic threshold in nanoindentation.
Phys. Rev. Lett., 81:4424, 1998.

3.6 Referencias

- [4] S. G. Corcoran, R. J. Colton, E. T. Lillodden, and W. W. Gerberich.
Anomalous plastic deformation at surfaces: Nanoindentation of gold single crystals.
Phys. Rev. B, 55:R16057, 1997.
- [5] A. Gouldstone, K. Van Vliet, and S. Suresh.
Simulation of defect nucleation in a crystal.
Nature, 411:656, 2001.
- [6] J. A. Zimmerman, C. L. Kelchner, P. A. Klein, J. C. Hamilton, and S. M. Foiles.
Surface step effects on nanoindentation.
Phys. Rev. Lett., 87:165507, 2001.
- [7] E. G. Michel.
Vicinal surfaces.
J. Phys. Condens. Matter., 15(47), 2003.
- [8] J. W. M. Frenken and P. Stoltze.
Are vicinal metal surfaces stable?
Phys. Rev. Lett., 82:3500, 1999.
- [9] A. Mugarza, A. Mascaraque, V. Pérez-Dieste, V. Repain, S. Rousset, F. J. García de Abajo,
and J. E. Ortega.
Electron confinement in surface states on a stepped gold surface revealed by angle-resolved
photoemission.
Phys. Rev. Lett., 87(10):107601–1, 2001.
- [10] O. Rodríguez de la Fuente, J. A. Zimmerman, M. A. González, J. de la Figuera, J. C.
Hamilton, W. W. Pai, and J. M. Rojo.
Dislocation emission around nanoindentations on a (001) FCC metal surface studied by
scanning tunneling microscopy and atomistic simulations.
Phys. Rev. Lett., 88:036101, 2002.
- [11] K. L. Johnson.
Contact Mechanics.
Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.
- [12] J. D. Kiely and J. E. Houston.
Nanomechanical properties of Au(111), (001), and (110) surfaces.
Phys. Rev. B, 57:12588, 1998.
- [13] A. Asenjo, M. Jafaar, E. Carrasco, and J. M. Rojo.
Dislocation mechanisms in the first stage of plasticity of nanoindented Au(111) surfaces.
Phys. Rev. B, 73:075431, 2006.

- [14] D. Hull and D. J. Bacon.
Introduction to dislocations.
Pergamon, Oxford, 1984.
- [15] S. M. Foiles.
Application of the embedded-atom method to liquid transition metals.
Phys. Rev. B, 32:3409, 1985.
- [16] W. H. Press.
Numerical recipes in Fortran.
Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [17] J. Li.
AtomEye: an efficient atomistic configuration viewer.
Modell. Simul. Mater. Sci. Eng., 11:173, 2003.
- [18] S. Schmid and W. Boas.
Crystal Plasticity.
Hughes and Co. Ltd., London, 1950.
- [19] R. W. K. Honeycombe.
The plastic deformation in metals.
St. Martin's Press, New York, 1968.
- [20] S. Hashimoto, S. Miura, and T. Kubo.
Dislocation etch pits in gold.
Journal of Materials Science, 11:1501–1508, 1976.
- [21] C. A. Schuh, J. K. Mason, and A. C. Lund.
Quantitative insight into dislocation nucleation from high-temperature nanoindentation experiments.
Nature Mater., 4:617, 2005.

Capítulo 4

Propiedades mecánicas en superficies de oro bombardeadas

En este capítulo se explica cómo se modifican las superficies de monocristales de oro por bombardeo iónico. Este proceso, además de cambiar la morfología superficial, introduce defectos sub-superficiales. Se han estudiado las propiedades mecánicas de monocristales de Au(100) y Au(111) planos y después de ser bombardeados. Se encuentra una reducción significativa del límite elástico para la muestra bombardeada a alto flujo. Con el fin de comprender el origen de este fenómeno, se consideran dos modelos del efecto del bombardeo: el primero simula la rugosidad superficial inducida en la superficie y el segundo la inserción de defectos sub-superficiales. Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, la reducción del límite elástico introducida por la rugosidad superficial predomina sobre el efecto de endurecimiento inducido por la existencia de defectos sub-superficiales. Se ha generalizado así el mecanismo de plasticidad incipiente en metales con superficies rugosas.

4.1. Introducción

Las superficies con las que se trabaja reales tienen multitud de defectos tanto en la propia superficie como por debajo de ésta. Los defectos bajo la superficie pueden ser dislocaciones u otro tipo de defectos sub-superficiales creados durante la fabricación, manipulación externa etc. El papel que juegan los defectos en las superficies es de gran importancia. Sin embargo, se han dedicado pocos trabajos a su estudio. Existen estudios en los que trata el efecto que tienen escalones individuales en las propiedades mecánicas locales en su entorno [1–3] y grupos de escalones [4]. Así, en el capítulo anterior 3 se trató la influencia que una distribución homogénea de escalones en la superficie de un sólido tiene en las propiedades mecánicas [5]. En este caso se vio como la nucleación de lazos de dislocación en los escalones reducen de manera muy significativa el límite elástico de la superficie escalonada en comparación con la superficie plana.

Aunque este tipo de superficie cumple bien su función de revelar la influencia de una ordenación de escalones en las propiedades mecánicas, no resulta del todo realista ya que los escalones en la superficie son paralelos entre sí [6]. Gracias al bombardeo iónico con iones de Ar^+ se puede modificar la morfología de una superficie de manera más realista ya que crea todo tipo de defectos superficiales como montículos, hoyos sin una única orientación específica. Además introducen defectos por debajo de la superficie que hace que sea una aproximación más adecuada como muestra modelo para reproducir una superficie real.

4.2. Modificación de superficies de Au por bombardeo iónico

Existen varios estudios sobre la creación de defectos en el volumen de los materiales por irradiación de iones a altas energías, como por ejemplo irradiación con neutrones o iones He^+ de alta energía [7]. Sin embargo la cantidad de información existente sobre la irradiación con iones de baja energía es mucho menor. En este último caso la superficie juega un papel crucial, ya que, al tratarse de iones de menor energía, éstos no penetran grandes profundidades dentro del material y la mayor parte del ataque se realiza en la superficie y a unas pocas capas por debajo de ésta.

Para modificar la morfología de la superficie del monocristal de oro se ha utilizado la técnica de bombardeo con iones de baja energía. La erosión creada por el bombardeo iónico de baja energía es una técnica que se utiliza como herramienta para inducir la nanoestructuración de superficies [8]. Modificando de forma adecuada algunos de los parámetros durante el bombardeo es posible obtener distintos tipos de morfologías superficiales. Algunos ejemplos de los parámetros que controlan el bombardeo son la temperatura de la muestra, el ángulo de incidencia y el flujo

4.2 Modificación de superficies de Au por bombardeo iónico

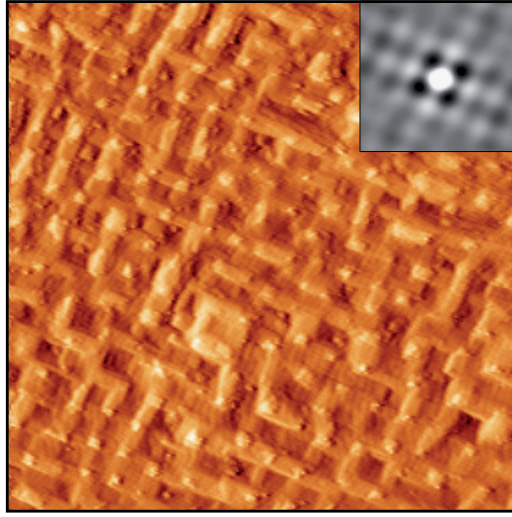


Figura 4.1: Imagen $68 \times 68 \text{ nm}^2$ de STM de la superficie de Au(100) bombardeada a alto flujo. En el inserto se puede observar la función de correlación obtenida a partir de esta imagen. La simetría cuadrada revela un ordenamiento parcial a corto alcance en las dos direcciones compactas de la superficie [9].

de iones. El fenómeno físico que controla la morfología de la superficie durante el bombardeo iónico es el proceso de auto-organización. Existen dos efectos físicos relevantes que compiten simultáneamente y que determinan la morfología final de la superficie. Por un lado el bombardeo iónico tiende a dañar la estructura superficial creando mayor número de vacantes en la superficie y así aumentar su rugosidad. Por otro lado la difusión de los átomos en la superficie tiende a contrarrestar este efecto eliminando las vacantes creadas al bombardear suavizando la morfología y por tanto, reduciendo la rugosidad superficial.

Como se explicó en el apartado de bombardeo iónico (apartado 2.5) del capítulo 2, cuando un ion incide contra una superficie se crea una cascada de defectos como consecuencia de la energía proporcionada por el ion y por los átomos que se propagan hacia el interior del material. Algunos de los defectos creados desaparecen al recombinarse con otros, como es por ejemplo el caso cuando un intersticial interacciona con una vacante. Sin embargo muchos de los otros defectos creados permanecen después del bombardeo. La mayoría de los defectos que no desaparecen son vacantes, intersticiales y adátomos.

Los intersticiales también se aglomeran por debajo de la superficie y forman discos cuyo contorno es una línea de dislocaciones parciales. Las aglomeraciones de intersticiales se han encontrado experimentalmente en Au(100) a través de la observación por STM de estructuras llamadas *mesas* en la superficie. Es necesaria la creación previa de los discos de intersticiales para

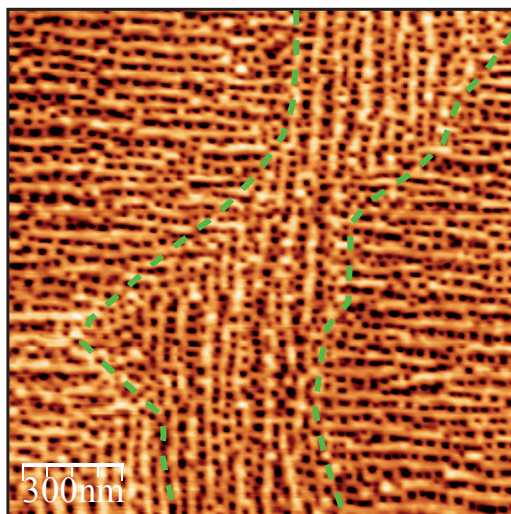


Figura 4.2: Imagen de Au(100) bombardeado a alto flujo en donde se pueden observar distintos dominios de reconstrucción separados por las líneas discontinuas verdes.

la formación de las *mesas* [9,10]. Así pues, la observación experimental de dichas estructuras es una evidencia de la existencia de la aglomeración de intersticiales por debajo de la superficie.

La morfología de la superficie bombardeada se puede interpretar de manera sencilla en función de la creación, difusión y agregación de vacantes superficiales. Las vacantes superficiales se agregan creando núcleos y evolucionan hacia la aparición de islas de vacantes cada vez mayores que dan lugar a la formación de estructuras más complejas. En el caso de las superficies (100) de estructuras FCC metálicas con reconstrucción (5×1) como son el oro, platino e iridio, los defectos creados en la superficies por bombardeo a bajas dosis son dislocaciones en dos dimensiones en lugar de islas de vacantes. Resultan como consecuencia del carácter anisotrópico de la difusión y del desacople existente entre la primera y la segunda capa atómica en la superficie. Para dosis más elevadas de bombardeo, lo que aparecen son dominios de reconstrucción perpendiculares entre sí como se puede observar en la figura 4.2.

Para altas dosis de bombardeo se exponen varios niveles atómicos en la superficie como resultado de la nucleación de islas de vacantes en islas de vacantes ya existentes. Si el flujo de bombardeo supera cierto valor que depende de la temperatura, se forma una superficie rugosa que tiene localmente cierto orden lateral. Esto es el resultado de la competición entre el aumento de la rugosidad debido al bombardeo y la difusión superficial. En la figura 4.1 se puede observar una imagen de STM para este tipo de estructuras en Au(100). La función de correlación aplicada sobre esta imagen muestra la existencia de cierto orden lateral. En la figura 4.5 (c) se puede observar una imagen de AFM de Au(100) bombardeada a alto flujo.

4.2 Modificación de superficies de Au por bombardeo iónico

Resumiendo, el bombardeo iónico con iones de Ar^+ sobre la superficie de un monocristal de Au induce principalmente dos efectos:

- **La modificación de la topografía de la superficie aumentando su rugosidad.** Los iones de Ar^+ promueven la creación de montículos y de depresiones en la superficie, permaneciendo vacantes e islas de vacantes. El grado de rugosidad depende del flujo del bombardeo iónico a la que se ha expuesto la muestra.
- **La creación de defectos por debajo de la superficie.** Unas pocas monocapas por debajo de la superficie aparecen defectos, la mayoría de ellos de tipo puntual como son por ejemplo vacantes e intersticiales. Éstos pueden interaccionar creando conglomerados de vacantes o de intersticiales.

4.2.1. Bombardeo iónico y propiedades mecánicas de la superficie

El efecto introducido por el bombardeo de la superficie, tendrá *a priori* dos efectos contrarios desde el punto de vista de las propiedades mecánicas del material.

Por un lado, el bombardeo de la muestra induce la nanoestructuración en la superficie que consiste en la aparición de múltiples escalones de diferentes alturas. El valor del flujo del bombardeo determina la rugosidad de la superficie. Cuanto mayor es dicho valor, mayor es el número de niveles atómicos expuestos en la superficie aumentando así el valor de la rugosidad. Para los metales FCC, la dirección de los escalones creados es paralela a las direcciones atómicas más compactas es decir, la familia de direcciones $\langle 110 \rangle$ contenidas en la superficie.

Existen dos direcciones compactas en la superficie de $\text{Au}(100)$, la dirección $[011]$ y la dirección $[0\bar{1}1]$. En la superficie de $\text{Au}(111)$ son tres las direcciones compactas que quedan expuestas en la superficie: la dirección $[1\bar{1}0]$, la dirección $[0\bar{1}1]$ y la dirección $[\bar{1}01]$. La distribución de los escalones no es ordenada por lo que no se puede asociar ningún valor que determine la periodicidad de los escalones.

Al contrario de lo que ocurre en el caso del $\text{Au}(788)$ en el que se ha estudiado una muestra con una distribución ordenada de escalones de anchura similar, la muestra que se estudia en este capítulo contiene una nanoestructuración superficial consistente en escalones que no presentan una altura ni una anchura homogénea.

El segundo efecto que puede afectar a las propiedades mecánicas de las muestras estudiadas es la implantación de defectos por debajo de la superficie como consecuencia del bombardeo. En general la presencia de defectos puntuales tiende a endurecer la muestra ya que los defectos puntuales actúan como centros de anclaje para las dislocaciones impidiendo su movimiento

[11]. Otro fenómeno que puede dar lugar al endurecimiento de la muestra, es la interacción de dislocaciones. Se puede dar el caso de que las dislocaciones en su movimiento interaccionen entre ellas y, debido a cuestiones geométricas, se inhiba el movimiento.

A lo largo del presente capítulo se analiza cuál es el efecto predominante que tiene mayor influencia en las propiedades mecánicas de las superficies bombardeadas.

4.3. Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

En el trabajo expuesto en este capítulo se han estudiado las propiedades mecánicas mediante indentación de dos monocristales de oro con orientaciones diferentes: (100) y (111).

- La superficie del monocristal de Au(100) se ha estudiado después de ser bombardeada a altas y a bajas dosis, y se ha comparado con la superficie plana.
- La superficie del monocristal de Au(111) se ha estudiado después de ser bombardeada a altas dosis y se ha comparado con la superficie plana.

4.3.1. Flujos de bombardeo

Las muestras utilizadas han sido dos monocristales de oro con orientaciones (100) y (111) cuya preparación ha tenido lugar en condiciones de UHV. La muestra es un disco de 1 cm de diámetro. Se ha bombardeado una pequeña región de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ aproximadamente.

De esta manera se pueden realizar nanoindentaciones sobre la región plana y sobre la región bombardeada en la misma muestra.

4.3.2. Au(100)

La muestra de Au(100) se ha bombardeado con dos valores diferentes para el flujo del haz de iones que son los siguientes:

$$\text{Alto flujo (AF)} \quad \Phi = 4 \times 10^{13} \text{ iones cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Bajo flujo (BF)} \quad \Phi = 2 \times 10^{12} \text{ iones cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Las dosis de bombardeo aplicadas son de:

$$\text{Alto flujo (AF)} \quad \theta^+ = 31 \text{ ML}^+$$

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

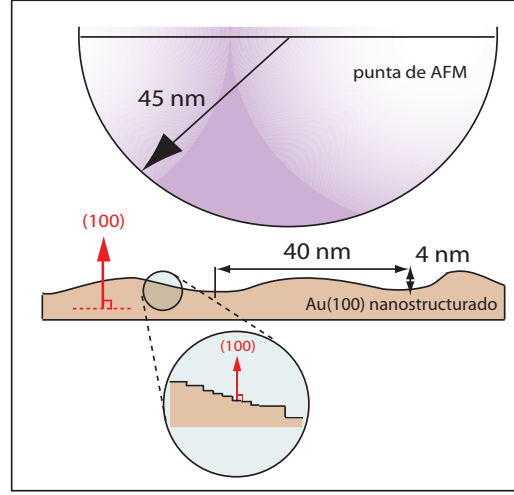


Figura 4.3: Esquema realizado a escala de la punta de diamante indentando la superficie de Au(100) bombardeada a alto flujo. Como en el caso de lo descrito para el Au(788) en este caso se indentan varias protuberancias.

$$\text{Bajo flujo (BF)} \quad \theta^+ = 240 \text{ ML}^+$$

En donde $\text{ML}^+ = 1$ es la fluencia de un ion incidente por átomo de la superficie en la superficie sin reconstruir. En el tratamiento de las muestras las fluencias han sido lo suficientemente elevadas como para que la concentración de defectos sub-superficiales haya alcanzado el nivel de saturación. Aunque la muestra se siga bombardeando, la concentración de defectos por debajo de la superficie no aumenta.

Au(111)

La superficie de la muestra de Au(111) se ha bombardeado únicamente a a alto flujo bajo las mismas condiciones que la muestra de Au(100):

$$\text{Alto flujo (AF)} \quad \Phi = 4 \times 10^{13} \text{ iones cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Con dosis de bombardeo:

$$\text{Alto flujo (AF)} \quad \theta^+ = 31 \text{ ML}^+$$

4.3.3. Nanoindentaciones

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades mecánicas se han realizado nanoindentaciones tanto con una punta de silicio de $k = 40 \text{ N/m}$, como con la punta de diamante con $k = 223 \text{ N/m}$. En el estudio de las propiedades mecánicas del oro se puede utilizar como indentador tanto uno

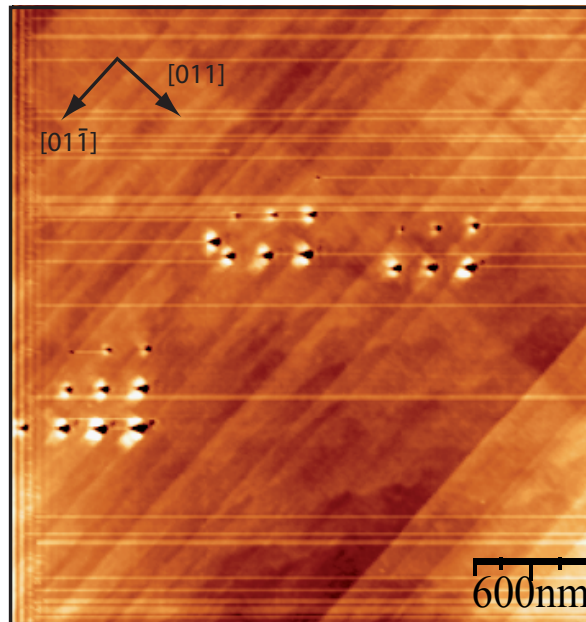


Figura 4.4: Imagen de Au(100) plano en donde se pueden observar las direcciones preferenciales y distintas matrices de indentaciones. Las líneas horizontales que se observan en la imagen no son ruido experimental sino que son debidas a cambios en el estado de oscilación de la micropalanca [12].

de silicio como de diamante, ya que el valor del módulo de Young de ambos materiales es muy superior al del oro. Sin embargo, la resolución de las imágenes tomadas con la punta de silicio es de mejor calidad que la de las imágenes que se han tomado con la punta de diamante, ya que el radio de la punta de silicio es de unos 20 ± 5 nm mientras que el radio de la punta de diamante es de 45 ± 5 nm. En la figura 4.3 se puede observar un esquema a escala de la punta de diamante indentando la muestra de Au(100) bombardeada a alto flujo.

En la figura 4.4 se observa una imagen de $3 \mu\text{m}$ de Au(100) plano, tomada con una punta de silicio, en donde se observan tres matrices de indentaciones realizadas con fuerza máxima creciente. En la imagen, se observan líneas horizontales que son debidas a cambios en el estado de oscilación de la micropalanca ya que la amplitud de oscilación de la micropalanca es biestable [12].

El procedimiento experimental llevado a cabo es similar al descrito en el apartado 2.2.3 del capítulo 2, en el que se explica el procedimiento experimental con mayor detalle. Al principio del experimento se calibra la micropalanca realizando una indentación sobre la muestra de diamante. A continuación se coloca la muestra de oro y se realizan matrices de indentaciones sobre la zona plana; se cambia la región de la muestra a la zona bombardeada; se repite sobre la plana y

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

finalmente se vuelve a repetir sobre la zona bombardeada. Al final del experimento se vuelven a realizar las indentaciones sobre el diamante para comprobar que no se han modificado las características experimentales de la micropalanca ni de la punta.

Se han realizado series de matrices de nanoindentaciones con fuerza máxima creciente para estudiar el comportamiento mecánico en las diferentes regiones de las curvas de fuerza *vs* penetración. Se han repetido estas series de matrices varias veces para estudiar la reproducibilidad y realizar un estudio estadístico. También se han realizado matrices de indentaciones aplicando la fuerza máxima aplicada constante (véase el capítulo 2).

4.3.4. El caso del Au(100)

Morfología de las muestras bombardeada y plana

La morfología superficial y la rugosidad después del bombardeo dependerán del flujo del haz de iones Ar^+ . En la figura 4.5 se representan perfiles representativos de las superficies plana y bombardeadas a alto y a bajo flujo. Se observa una rugosidad *RMS* de 1.8 ± 0.3 y rugosidad pico a pico de 10 ± 1 nm para la superficie bombardeada a alto flujo, panel (d). Para la muestra bombardeada a bajo flujo, panel (e), la rugosidad *RMS* es de 0.13 ± 0.05 nm y rugosidad pico a pico de 0.8 ± 0.1 nm. Por tanto, existe un orden de magnitud de diferencia en los valores de la rugosidad para el bombardeo a alto y a bajo flujo. Se ha comprobado que estos valores de la rugosidad son representativos para cada valor de flujo de bombardeo. Se ha verificado la reproducibilidad tanto en el aspecto morfológico como en la rugosidad, midiendo distintas regiones de la muestra bombardeada a alto y a bajo flujo y midiendo la muestra bombardeada en distintos días en las mismas condiciones.

Huellas sobre Au(100) bombardeado y plano

Las figuras 4.6 y 4.7 muestran imágenes de AFM de las regiones plana y bombardeada antes y después de indentar respectivamente. En este caso se ha indentado con una punta de silicio. Las matrices de indentaciones se han realizado aumentando la fuerza máxima aplicada. Se muestran también las curvas de fuerza para las primeras y últimas indentaciones de cada matriz. Las primeras indentaciones de cada matriz no dejan huella permanente en la superficie, y además en la curva de fuerza *vs* penetración no se observan discontinuidades (*pop-ins*) como se puede observar en las imágenes (c) de cada una de las figuras 4.6 y 4.7. El comportamiento en este rango de fuerzas es elástico. En todos los casos, tal y como ocurre en otras superficies metálicas, se puede relacionar unívocamente la presencia de huellas permanentes en la superficie indentada

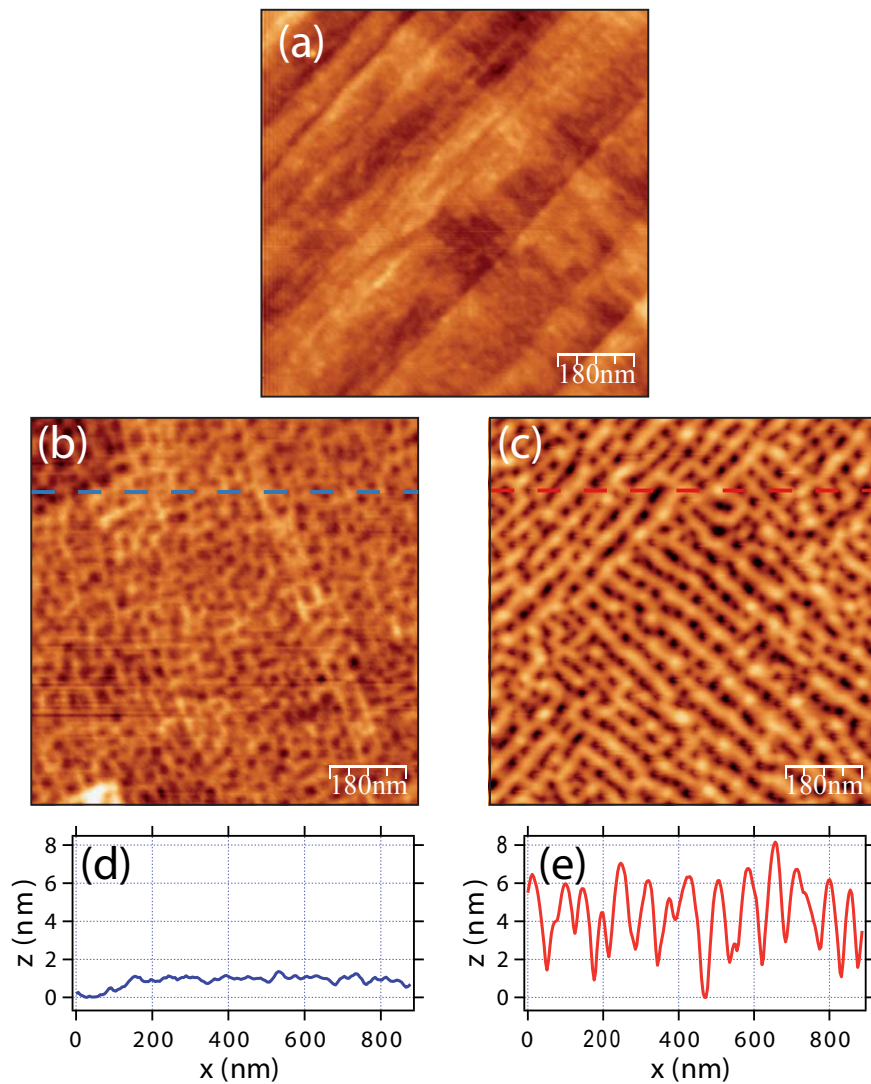


Figura 4.5: Topografía de Au(100), (a) plano, (b) bombardeado a bajo flujo y (c) bombardeado a alto flujo. (d) y (e) son los perfiles de (b) y (c) respectivamente.

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

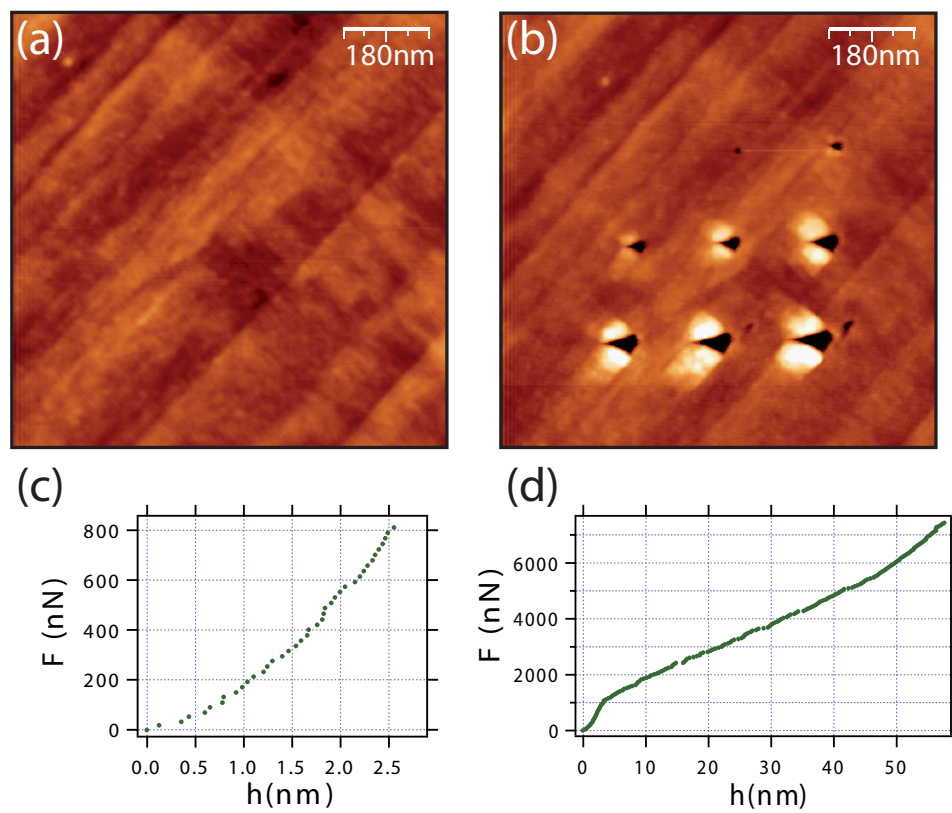


Figura 4.6: Imágenes de indentaciones con fuerza máxima creciente sobre Au(100) plano (a) antes y (b) después de indentar; (c) y (d) son las curvas de fuerza correspondientes a la primera y última indentaciones de la matriz (b); Se puede observar cómo (c) no presenta discontinuidades y que tampoco se observa huella en la posición de la primera indentación de la matriz en (b).

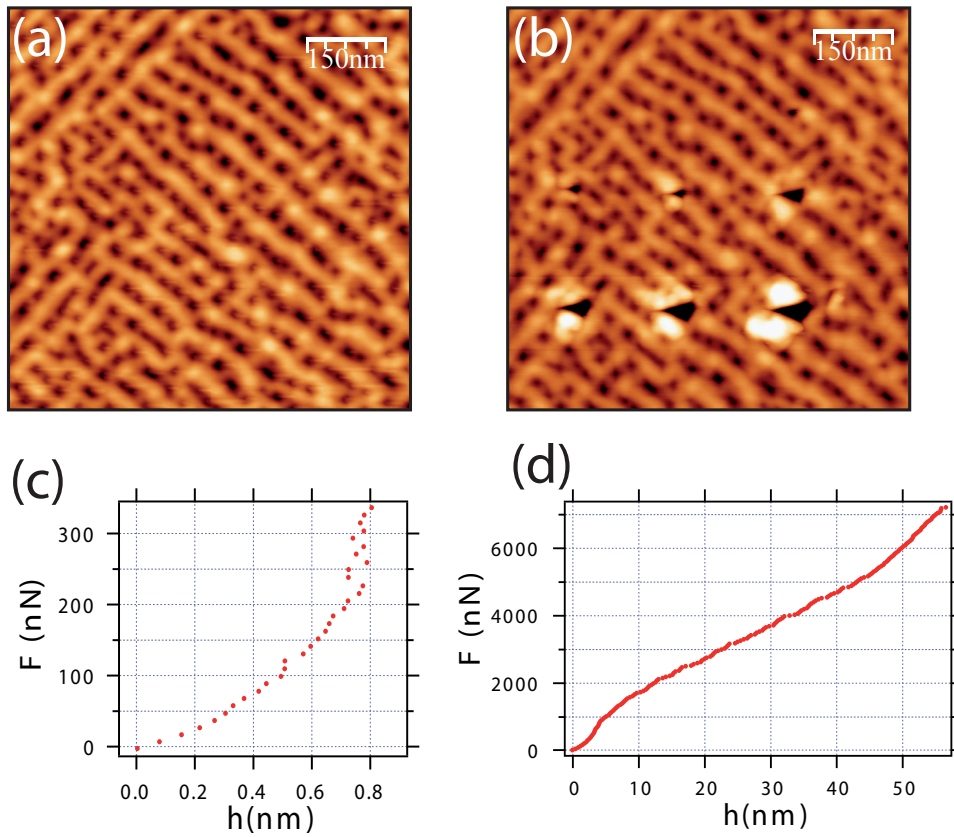


Figura 4.7: Imágenes de indentaciones con fuerza máxima creciente sobre Au(100) bombardeado a alto flujo (a) antes y (b) después de indentar; (c) y (d) son las curvas de fuerza correspondientes a la primera y última indentaciones de la matriz (b); Se puede observar cómo (c) no presenta discontinuidades y que tampoco se observa huella en la posición de la primera indentación de la matriz en (b).

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

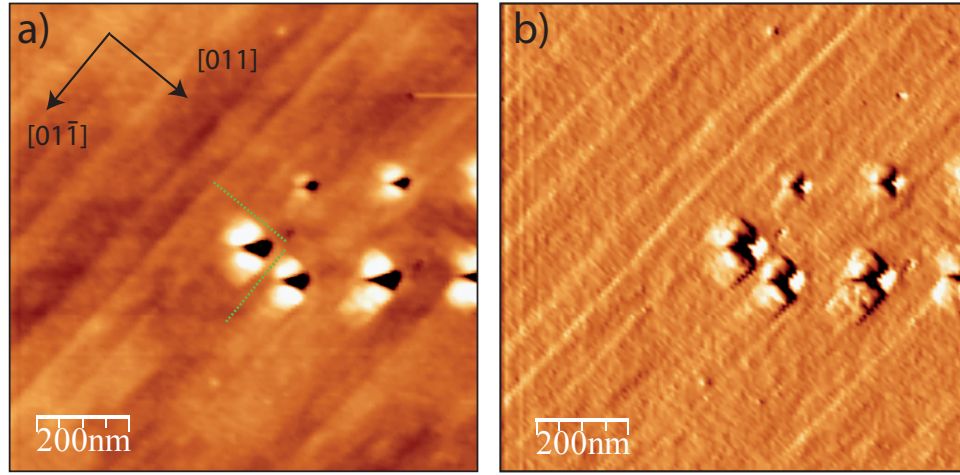


Figura 4.8: Imágen de AFM de varias indentaciones sobre Au(100) plano realizadas aplicando distinta fuerza máxima. (a) muestra la imagen de topografía en la que se muestran las direcciones preferenciales y (b) muestra la derivada, calculada para destacar las direcciones a través de las cuales se extienden las terrazas preexistentes y el material apilado en torno a las indentaciones.

con la aparición de discontinuidades en las curvas de fuerza *vs* penetración. Las terrazas creadas a partir de la indentación y el material desalojado, siguen las direcciones $\langle 110 \rangle$ preferenciales de la superficie tal y como se observa en la imagen (b) de la figura 4.6. Esto indica que las dislocaciones creadas al indentar se han movido a lo largo de las direcciones compactas $\langle 110 \rangle$ en los planos de deslizamiento $\{111\}$, dejando a su paso terrazas con escalones paralelos a la dirección de deslizamiento.

Este efecto también se muestra en la figura 4.8. La imagen (a) muestra la topografía de una superficie de Au(100) plano sobre el que se han realizado varias nanoindentaciones aplicando diferente fuerza máxima. (b) es la imagen derivada correspondiente a (a) que muestra más claramente las direcciones preferenciales. Se puede observar cómo el material apilado en torno a las nanoindentaciones (algunas marcadas con línea discontinua verde) es paralelo a las terrazas preexistentes en el material que siguen las direcciones compactas $[011]$ y $[01\bar{1}]$.

La figura 4.9 muestra matrices de indentaciones realizadas aplicando la misma fuerza máxima en Au(100) plano (imagen (a)) y bombardeado a bajo flujo (imagen (b)). Se puede observar la excelente reproducibilidad en la forma de las huellas y en su tamaño. En la figura 4.10 también se observan indentaciones sobre la muestra de Au(100) bombardeada a bajo flujo. En (a) y (b) se muestran imágenes de topografía y de fase respectivamente de indentaciones realizadas con la punta de diamante sobre la muestra de Au(100) bombardeado a bajo flujo. En (c) se

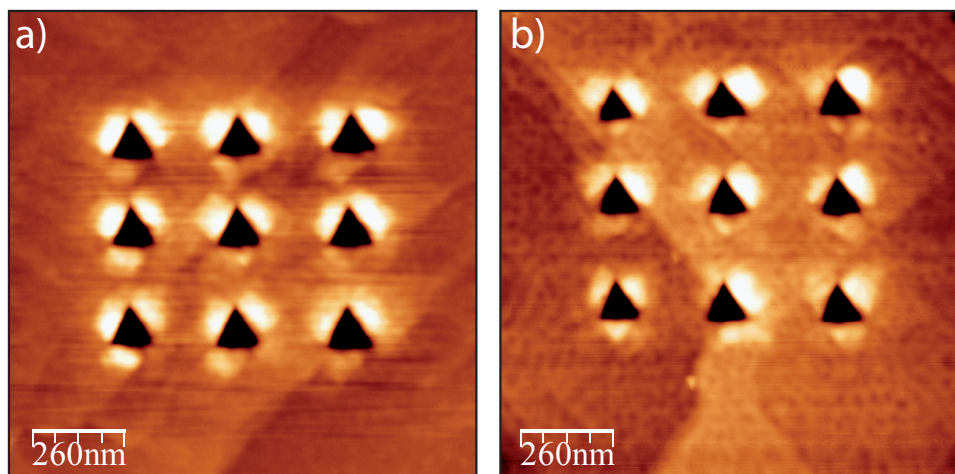


Figura 4.9: Imágenes de topografía indentaciones con la misma fuerza máxima aplicada sobre Au(100) (a) plano y (b) bombardeado a bajo flujo. Se puede observar la excelente reproducibilidad tanto en la forma de las huellas como en el material desalojado en torno a las huellas.

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

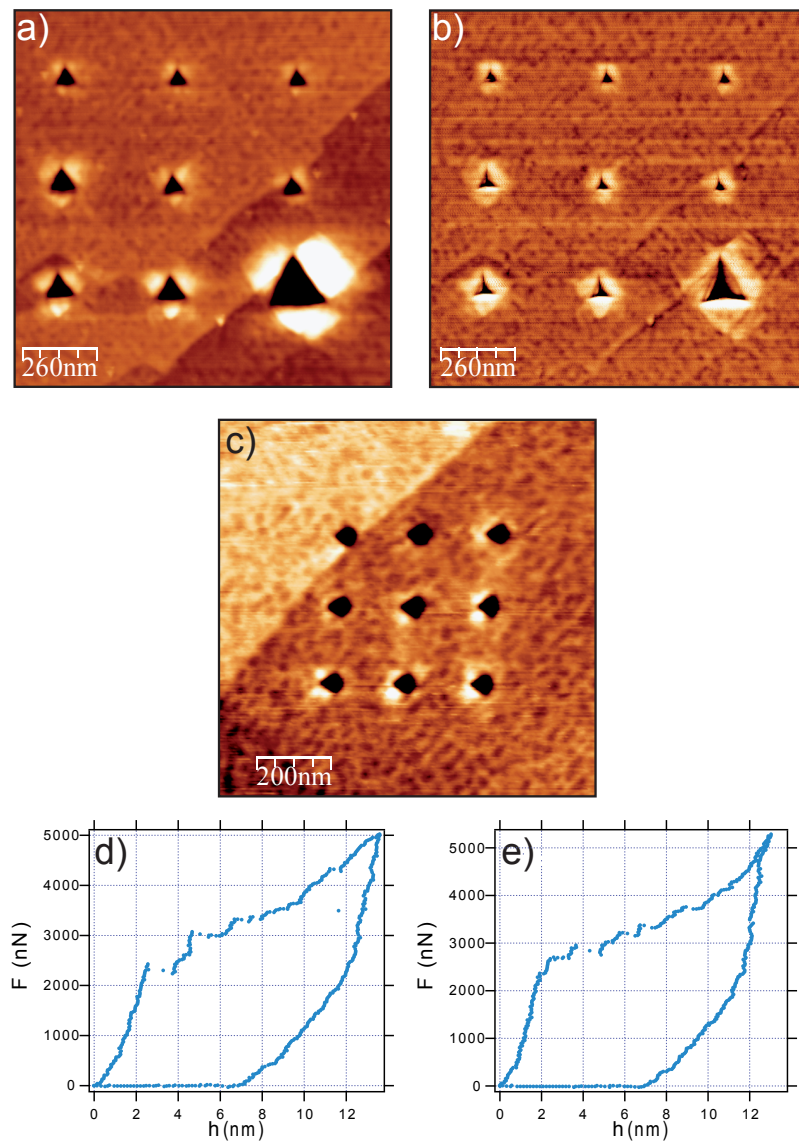


Figura 4.10: Imágenes de AFM de indentaciones sobre Au(100) bombardeado a bajo flujo. En (a) y (b) se observan las imágenes de topografía y de fase de una matriz de indentaciones a distintos valores máximos de fuerza aplicada. En (c) se observa una matriz de indentaciones con la misma fuerza máxima aplicada ($\sim 5 \mu\text{N}$) y en (d) y (e) la carga y descarga de dos curvas de fuerza *vs* penetración de la matriz (c). Se puede observar la reproducibilidad en la forma de las huellas y en el material desalojado además de en las curvas de fuerza.

muestra otra matriz de indentaciones realizadas aplicando la misma fuerza máxima para las nueve indentaciones. (d) y (e) son las curvas de fuerza *vs* penetración de dos indentaciones en (c). Se representan las curvas de fuerza de carga y de descarga. Se puede comprobar la reproducibilidad tanto en las huellas mostradas en (c) como en las curvas de fuerza representadas en (d) y (e).

Análisis de las curvas de fuerza frente a penetración, Au(100)

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, además de la influencia en las propiedades locales de la superficie, existe una gran variabilidad en las curvas de fuerza *vs* penetración, debido a la naturaleza estocástica de este proceso. En la figura 4.11 se muestran dos ejemplos representativos de las curvas de fuerza *vs* penetración representativas, para la región plana (curva verde) y para la región bombardeada a alto flujo (curva roja). La curva correspondiente a la muestra bombardeada a bajo flujo se muestra en la figura 4.12 (curva azul) en comparación con una curva correspondiente a la región plana (curva verde). Tanto en la figura 4.11 (b) como en la figura 4.12 (b) se muestran ampliaciones de las regiones elásticas. Las curvas de las superficies bombardeadas a alto y a bajo flujo se muestran en diferentes figuras ya que fueron medidas en distintos días. Las indentaciones se realizaron en ambos casos con la punta de diamante.

Para los tres tipos de muestras, en las curvas de fuerza *vs* penetración se pueden identificar claramente las regiones elástica y plástica. La región elástica en las curvas de fuerza de los tres tipos de superficie ajusta bien al modelo propuesto por Hertz. En las figuras 4.11 (b) y 4.12 (b) se representan los ajustes al modelo de Hertz y los límites elásticos se marcan con círculos.

Límite elástico

Se ha realizado un estudio estadístico del límite elástico y se han representado en la figura 4.13. Estos valores han sido tomados a partir de indentaciones realizadas con la punta de diamante, de radio $R = 45 \pm 5$ nm. Aunque existe una gran dispersión en los valores del límite elástico, es posible identificar una tendencia en el comportamiento de los valores medios del límite elástico de cada una de las superficies. En la figura 4.13 se representan los valores medios de cada grupo de valores para las superficies plana, bombardeada a alto flujo y bombardeada a bajo flujo como círculos junto a las barras de error que representan la dispersión de los datos. Los datos en verde corresponden a los obtenidos sobre la superficie plana y los rojos y azules sobre las superficies bombardeadas a alto y a bajo flujo respectivamente. En la tabla 4.1 se recogen los valores medios de los grupos de datos de la fuerza y de la penetración en el límite elástico para los tres tipos de superficies.

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

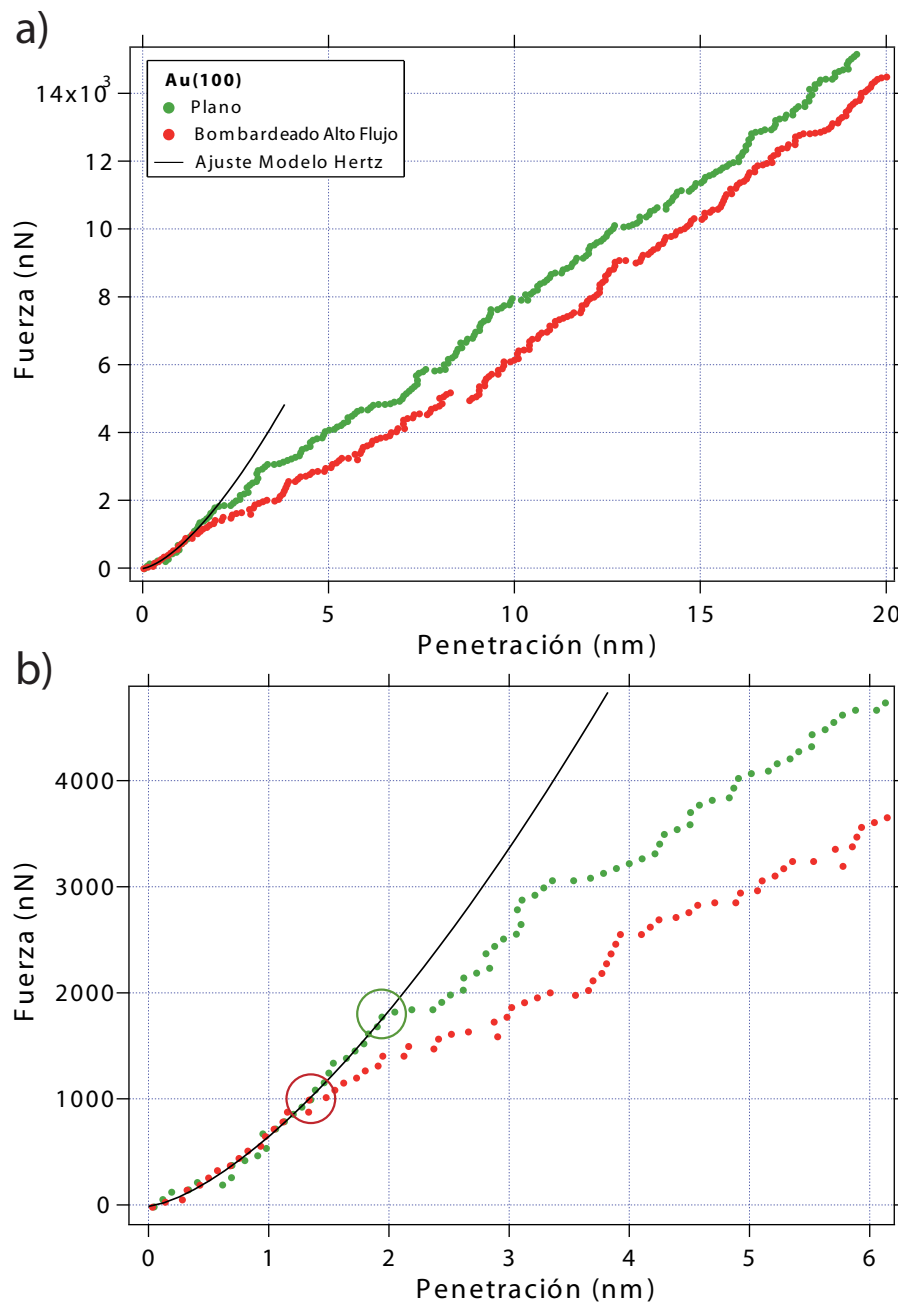


Figura 4.11: Curvas de fuerza *vs* penetración típicas de Au(100) plano y bombardeado a alto flujo. En (b) se representa una ampliación de la zona elástica de (a). Se marcan con círculos los límites elásticos para el Au(100) plano y bombardeado a alto flujo.

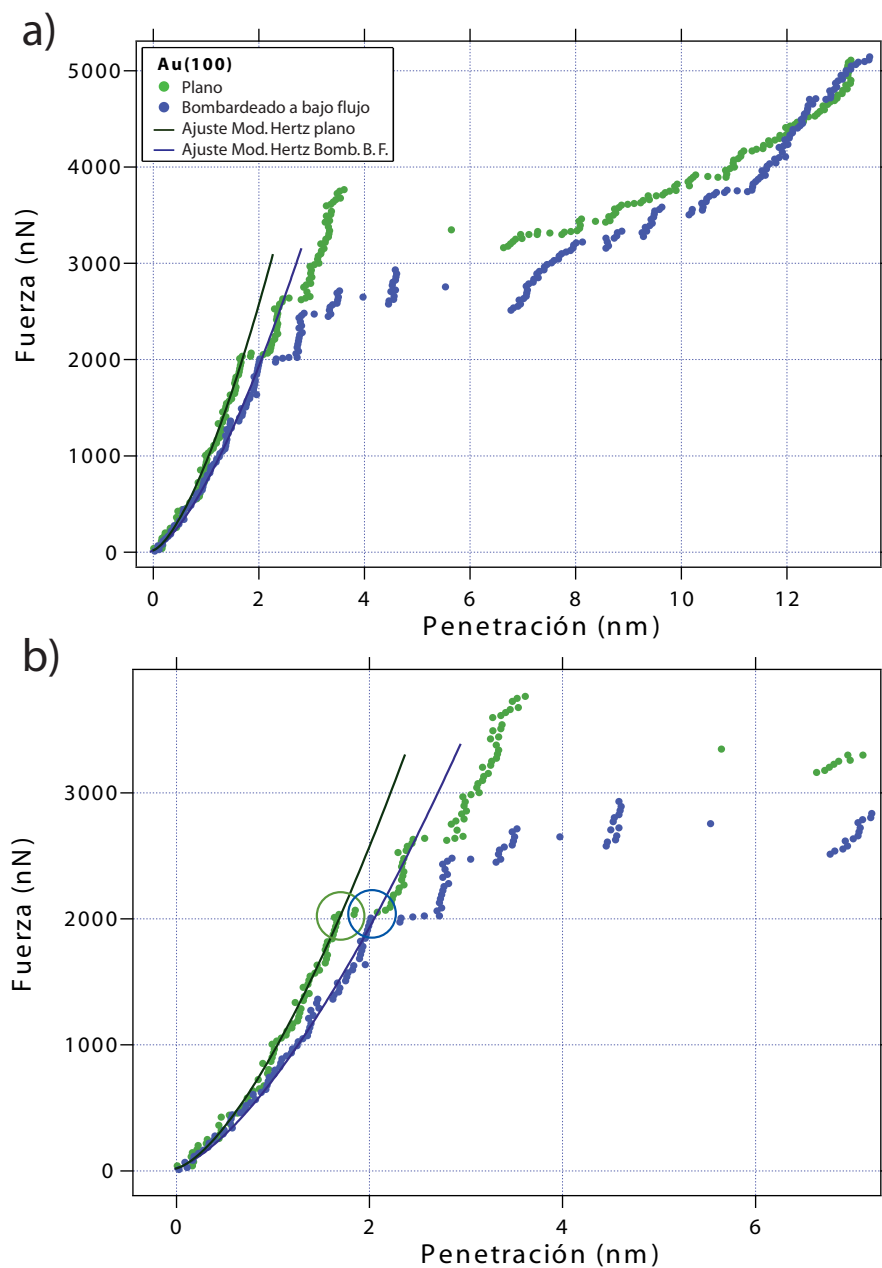


Figura 4.12: Curvas de fuerza *vs* penetración típicas de Au(100) plano y bombardeado a bajo flujo. En (b) se representa una ampliación de la zona elástica de (a). Se marcan con círculos los límites elásticos para el Au(100) plano y bombardeado a bajo flujo.

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

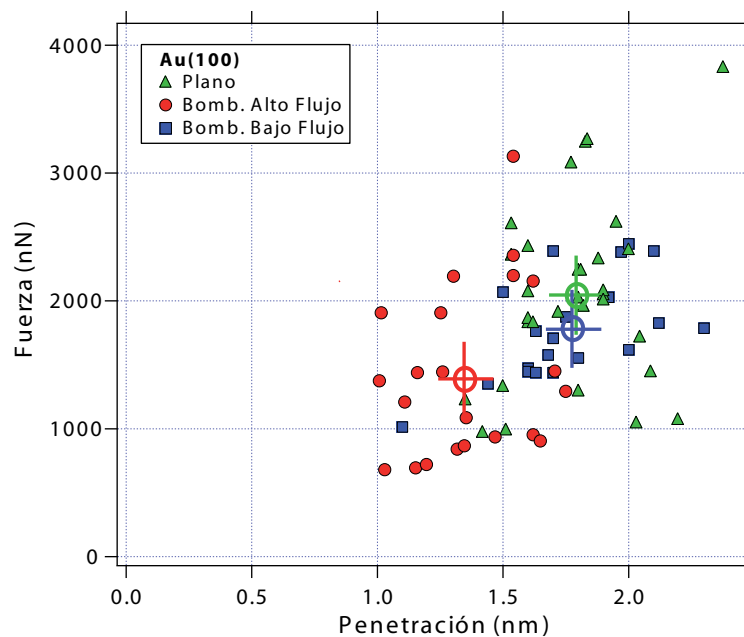


Figura 4.13: Representación de los valores de la fuerza y la penetración en el límite elástico de varias curvas para el Au(100) en regiones plana (verde), bombardeada a alto flujo (rojo) y bombardeada a bajo flujo (azul). Los círculos representan los valores medios de cada grupo de valores y las barras la dispersión de cada grupo de datos para las regiones plana y bombardeadas.

Muestra Au(100)	Fuerza (nN)	Penetración (nm)
Plana	2000 ± 350	1.79 ± 0.12
Bombardeada AF	1400 ± 300	1.35 ± 0.11
Bombardeada BF	1780 ± 300	1.79 ± 0.13

Tabla 4.1: Valores medios de la fuerza y de la penetración en el límite elástico de las superficies de Au(100) plana y bombardeada a alto (AF) y a bajo flujo (BF).

A partir de los valores de la fuerza y de la penetración en el límite elástico, se ha calculado la tensión máxima de cizalla resuelta:

$$\tau_R = 0,48\sigma_M \quad (4.1)$$

Donde σ_M es el valor medio de la tensión normal a la superficie, y viene dada por la ecuación [13]:

$$\sigma_M = \frac{F_t}{\pi R \delta_t} \quad (4.2)$$

Los valores medios para las tensiones normales obtenidos son:

$$\begin{aligned} \sigma_M^{plana} &= 7,1 \pm 1,5 \text{ GPa} \\ \sigma_M^{Bomb.AF} &= 6,6 \pm 1,9 \text{ GPa} \\ \sigma_M^{Bomb.BF} &= 6,3 \pm 1,7 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Y por tanto, los valores para la tensión de cizalla resuelta:

$$\begin{aligned} \tau_R^{plana} &= 3,4 \pm 0,7 \text{ GPa} \\ \tau_R^{Bomb.AF} &= 3,1 \pm 0,9 \text{ GPa} \\ \tau_R^{Bomb.BF} &= 3,0 \pm 0,8 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Debido a la gran dispersión de los datos, la incertidumbre es elevada y los valores medios de las tensiones de cizalla están incluidos dentro del mismo rango de valores. Esto implica que no se pueden distinguir las tensiones de cizalla de cada una de las distintas superficies.

Como se puede observar en la figura 4.13 y en la tabla 4.1, los valores de la fuerza y de la penetración en el límite elástico para la superficie Au(100) plana y para la superficie Au(100) bombardeada a bajo flujo son similares. Para la superficie bombardeada a alto flujo los valores de la fuerza y de la penetración en el límite elástico se reducen en comparación con la superficie plana un 30 % y un 25 % respectivamente.

4.3.5. El caso del Au(111)

Para la muestra de Au(111) se ha estudiado únicamente la superficie modificada por bombardeo a alto flujo.

Morfología de las muestras bombardeada y plana.

Al bombardear a alto flujo la superficie plana, la rugosidad aumenta un orden de magnitud. La rugosidad RMS de la superficie plana es de 0.14 ± 0.10 nm y la rugosidad pico a pico de

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

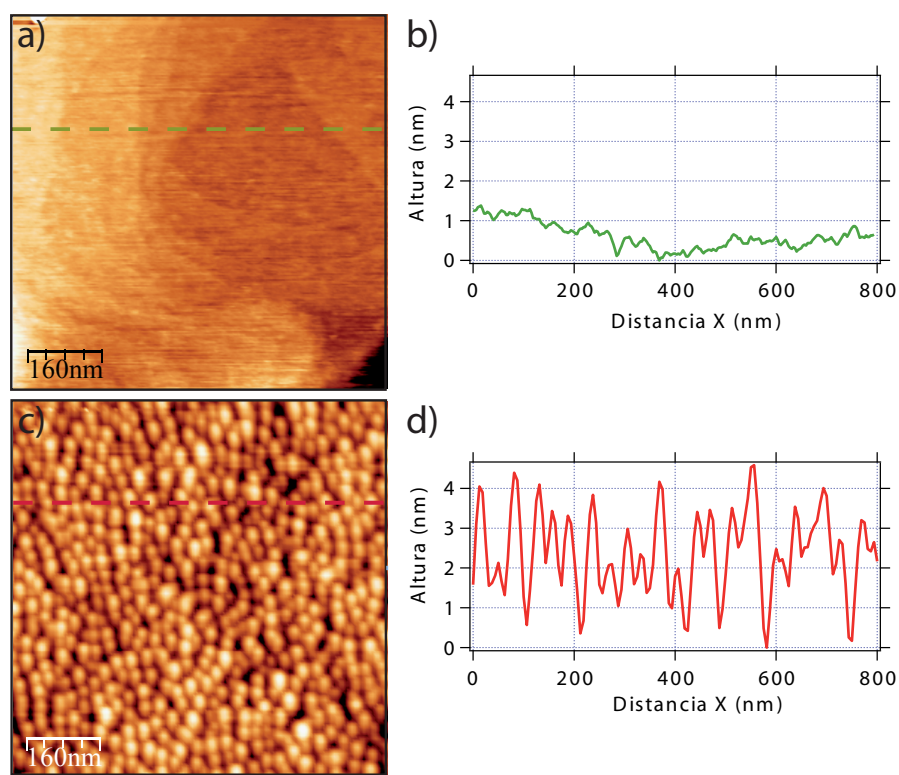


Figura 4.14: Imágenes de la muestra de Au(111) (a) plana y (c) bombardeada a alto flujo. (b) y (d) son los perfiles correspondientes. Se observa que la rugosidad superficial de la muestra bombardeada es aproximadamente un orden de magnitud superior a la de la plana.

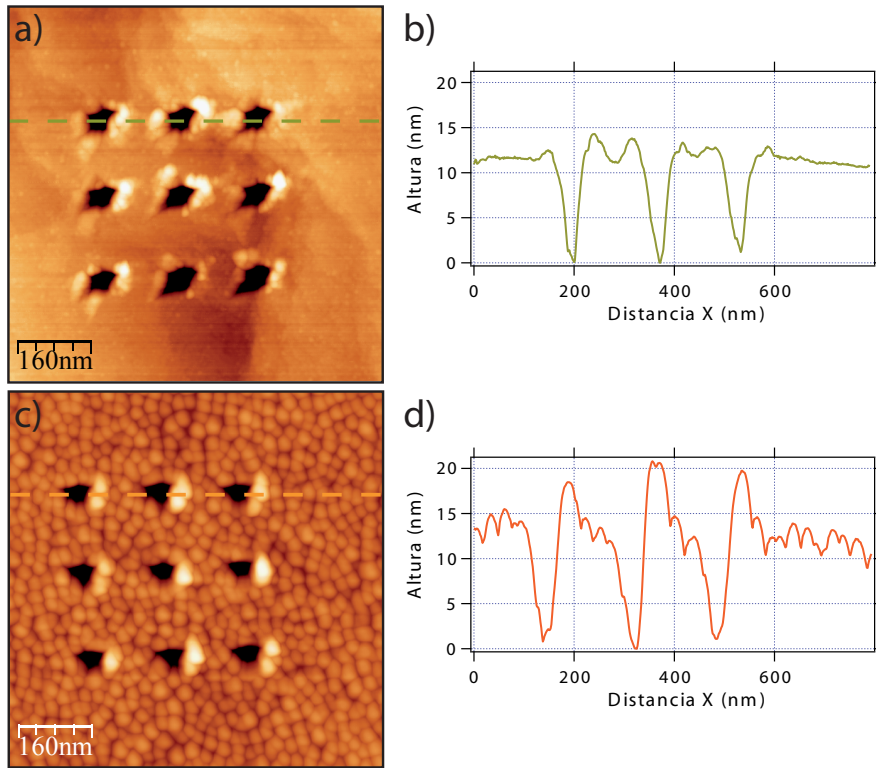


Figura 4.15: Imágenes de indentaciones sobre la muestra de Au(111) en regiones (a) plana y (c) bombardeada a alto flujo. (b) y (d) son los perfiles correspondientes. Se observa la excelente reproducibilidad de las huellas cuya profundidad es de 12 ± 3 nm.

1.25 ± 0.08 nm, mientras que la rugosidad *RMS* de la superficie bombardeada es de 1.0 ± 0.2 nm y la rugosidad pico a pico de 5.7 nm. En el caso del Au(111) al bombardear a alto flujo la superficie se compone de estructuras de 20-50 nm de diámetro de unos 5 nm de altura, como se puede observar en la imagen (b) de la figura 4.14.

Huellas sobre Au(111) bombardeado y plano.

En la figura 4.15 se puede observar matrices de indentaciones que se han realizado con la punta de diamante aplicando la misma fuerza máxima para la región plana de la muestra y la región bombardeada a alto flujo.

Análisis de las curvas de fuerza frente a penetración, Au(111)

En la figura 4.16 se observa que existe una tendencia de que los valores del límite elástico para las curvas correspondientes a la muestra plana son superiores a los de las curvas de la

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

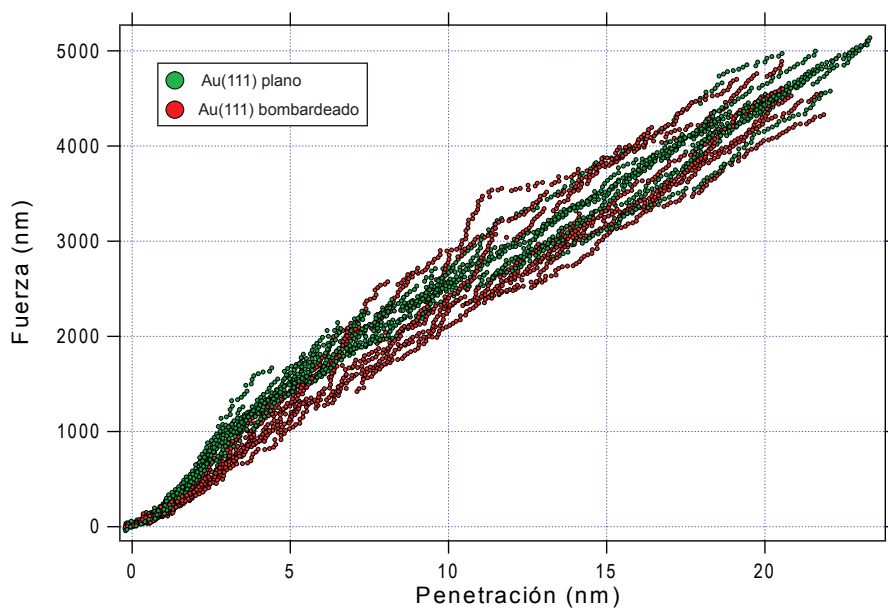


Figura 4.16: Curvas de fuerza *vs* penetración realizadas sobre Au(111) plano y bombardeado. La tendencia que se observa es que el límite elástico de las curvas de la superficie plana es superior al de las curvas correspondientes a la superficie bombardeada. Para valores altos de la penetración, la tendencia es similar.

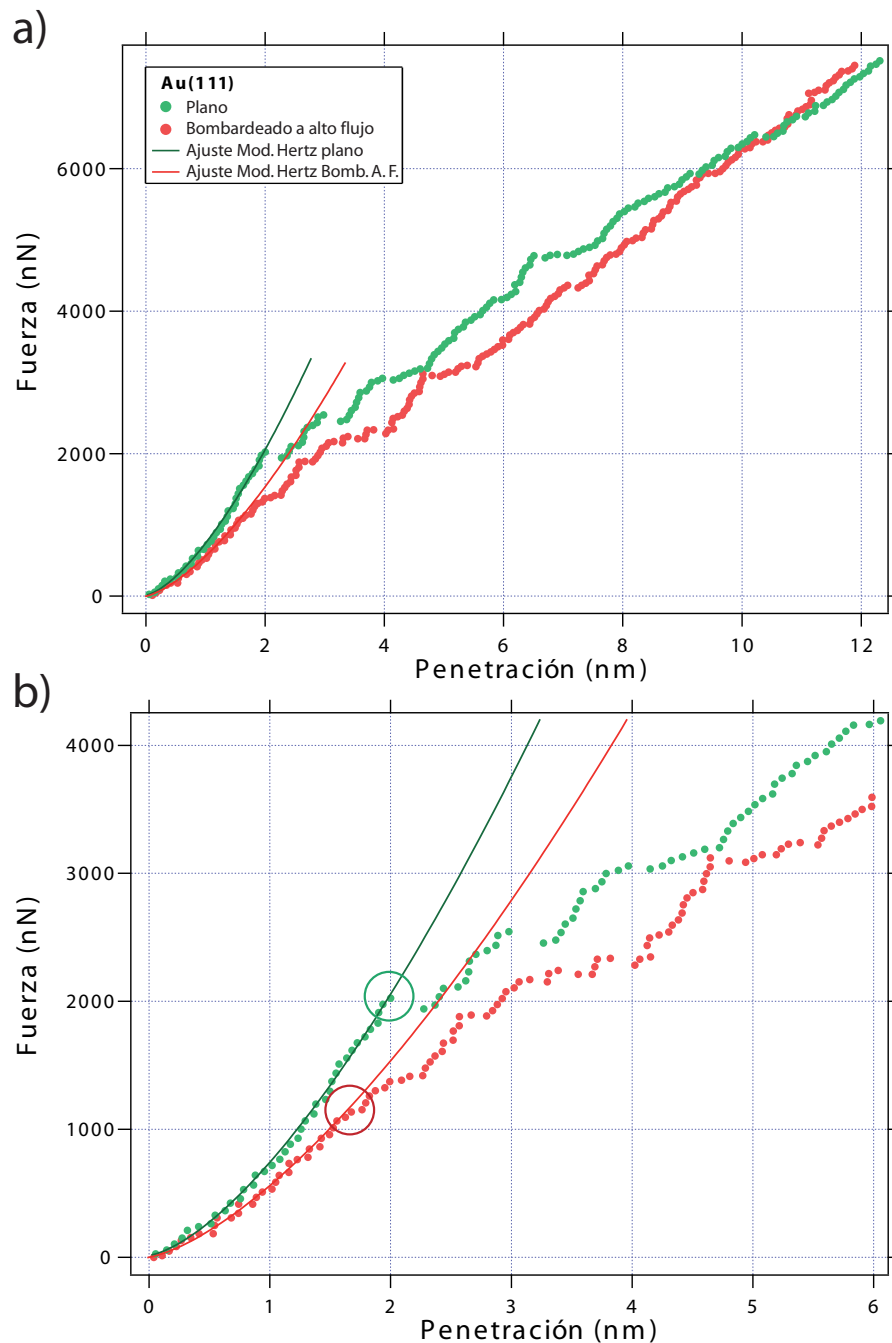


Figura 4.17: (a) Curva de fuerza *vs* penetración representativa realizada sobre la superficie de Au(111) plana (verde) y bombardeada (rosa). (b) ampliación de la curva en la región elástica. Las líneas continuas indican el ajuste de la región elástica al modelo de Hertz.

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

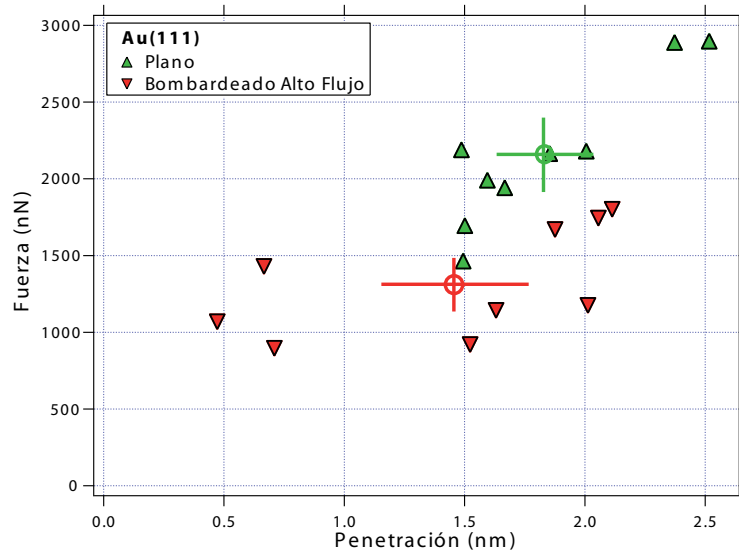


Figura 4.18: Representación de los valores de la fuerza y la penetración en el límite elástico para Au(111) correspondiente a regiones plana y bombardeada a alto flujo. Los círculos con las barras de error representan los valores medios y la dispersión de los grupos de datos para las regiones plana y bombardeada.

superficie bombardeada. Para altas penetraciones, las curvas correspondientes a las superficies plana y bombardeada convergen siendo aproximadamente paralelas.

Las curvas de fuerza *vs* penetración representativas realizadas sobre las zonas plana y bombardeada en el Au(111) se puede observar en la figura 4.17. Ambas curvas, tanto para la zona plana como para la zona bombardeada, presentan una región elástica que se puede ajustar bien siguiendo el modelo propuesto por Hertz. La curva que se ha realizado sobre la zona bombardeada se desvía del comportamiento elástico a valores de la fuerza menores que en el caso de la curva tomada sobre la zona plana. En (b) se detalla una ampliación de la región elástica donde puede verse mejor este ajuste.

Límite elástico

Como en el caso del Au(100), se ha realizado un estudio estadístico de varias indentaciones para estimar el límite elástico de las superficies plana y bombardeada. En la figura 4.18 se han representado grupos de datos del valor de la fuerza y de la penetración de los límites elásticos de varias curvas para las muestras plana y la bombardeada. En la misma gráfica se ha representado el valor medio de cada grupo de datos junto a la desviación típica de cada valor.

Muestra Au(111)	Fuerza (nN)	Penetración (nm)
Plana	2150 ± 240	1.84 ± 0.2
Bombardeada AF	1310 ± 170	1.4 ± 0.3

Tabla 4.2: Valores medios de la fuerza y de la penetración en el límite elástico de las superficies de Au(111) plana y bombardeada a alto flujo (AF).

En la tabla 4.2 se recogen los valores medios de los grupos de datos del límite elástico para las superficies plana y bombardeada.

El límite elástico de la superficie de Au(111) después de bombardear a alto flujo se reduce significativamente como ocurría en el caso del Au(100). El valor de la fuerza se reduce un 40 % y el valor de la penetración se reduce un 23 % aproximadamente respecto a los valores de la muestra plana.

Los valores medios de la tensión normal calculado a partir de la ecuación 4.2. Los valores calculados para las dos superficies son:

$$\begin{aligned}\sigma_P^{plana} &= 7,4 \pm 1,6 GPa \\ \sigma_P^{Bomb} &= 5,9 \pm 2,0 GPa\end{aligned}$$

4.3.6. Geometría superficial de los defectos creados

Es interesante observar cómo las superficies de las muestras planas y bombardeadas Au(100) y Au(111) reflejan la simetría de la estructura atómica. Se observa claramente cómo los ángulos que predominan para la superficie (100) son de 90° (figuras 4.4, 4.10 y 4.6) y para la superficie (111) ángulos de 60° y 120° (figura 4.15).

Los escalones en la superficie de un material son más estables energéticamente en las direcciones más compactas. En la figura 4.4 de Au(100) plano se observa cómo los escalones superficiales son paralelos a las direcciones $\langle 011 \rangle$. En el caso de la superficie bombardeada la difusión de vacantes superficiales y adátomos juega un papel esencial en la morfología resultante. Existen mecanismos complejos de difusión que favorecen la aparición de montículos o canales al bombardear la superficie. Por ejemplo para el caso de superficies (100) se conoce que el mecanismo de intercambio en la difusión de adátomos [14] o también la difusión anisótropa de cadenas de átomos a lo largo de los canales de reconstrucción [15, 16].

En el caso de las nanoindentaciones, se observa material desplazado alrededor de las huellas que se extiende según las direcciones preferenciales de la superficie. Esto es un indicio de que los lazos de dislocación creados se propagan por deslizamiento cruzado (*cross-slip*) a través de los

4.3 Experimentos de nanoindentación sobre monocristales de oro bombardeados

planos y direcciones de deslizamiento. Los planos de deslizamiento intersectan la superficie en las direcciones preferenciales. En el caso del Au(100) los planos $\{111\}$ intersectan a la superficie en las direcciones preferenciales $\langle 110 \rangle$ que forman 90° entre sí y en el caso del Au(111), cortan a la superficie formando 60° . En su movimiento las dislocaciones dejan terrazas a su paso cuyos escalones siguen las direcciones preferenciales. Así pues la presencia de estas terrazas es un reflejo del mecanismo de propagación del material a través de las dislocaciones formadas.

4.3.7. Discusión del efecto del bombardeo en las propiedades mecánicas

Modelo del efecto del bombardeo en las propiedades mecánicas.

Se han propuesto dos posibles de mecanismos en el análisis de las propiedades mecánicas de las superficies bombardeadas. Como se ha explicado al inicio de este capítulo, estos mecanismos pueden tener efectos físicos contrarios que compiten en la determinación de la dureza de las superficies bombardeadas. Cada mecanismo está asociado a la introducción de distintos defectos, ya sea en la superficie o por debajo de ésta.

La superficie rugosa como consecuencia del ataque iónico, está formada por múltiples escalones en la superficie en las direcciones preferentes $\langle 110 \rangle$. Es una red de montículos y hondonadas a distintos niveles atómicos. En el capítulo 3 se estudió el efecto de una distribución homogénea de escalones en la superficie de Au(111) en las propiedades mecánicas superficiales. Los escalones de la muestra actúan como centros de nucleación de dislocaciones en los planos $\{111\}$ que contienen a los escalones. Como resultado de la nucleación heterogénea en los escalones, el límite elástico de la muestra escalonada Au(788) se reduce dando lugar a un material menos resistente a la deformación plástica.

Hay que tener en cuenta que, como consecuencia del ordenamiento de los escalones en la superficie de Au(788), los planos en los que los lazos de dislocación nuclean son mayoritariamente paralelos, por lo que las dislocaciones creadas al indentar son paralelas entre sí. Esta disposición geométrica reduce la posibilidad de que las dislocaciones interaccionen entre ellas. Sin embargo, en el caso de las superficies bombardeadas los escalones creados presentan todas las orientaciones posibles correspondientes con la geometría superficial. En el caso del Au(100) coexisten cuatro tipos de escalones: dos (uno de subida y otro de bajada) para cada una de las direcciones $\langle 110 \rangle$ equivalentes. Para la muestra Au(111) bombardeada existen seis tipos de escalones: dos para cada una de las tres direcciones preferentes $\langle 110 \rangle$ que cortan la superficie (111). Análogamente a lo que ocurre en el caso de la muestra de Au(788) se espera que al indentar, las primeras dislocaciones creadas nucleen en los planos $\{111\}$ que contienen a los escalones. En el caso de las superficies bombardeadas los escalones no son paralelos por lo que las dislocaciones creadas

en los escalones pueden intersectar entre sí, anclándose e impidiendo el movimiento de los lazos de dislocación dando lugar a un endurecimiento de la muestra [11,17].

Otro mecanismo posible, es la introducción de defectos puntuales causados por el bombardeo iónico. Estos defectos por debajo de la superficie son intersticiales y vacantes. La interacción de defectos puntuales creados con dislocaciones son uno de las materias más estudiadas en el campo de las propiedades mecánicas de los sólidos [11]. En general se acepta que la interacción de defectos puntuales con las dislocaciones tienden a endurecer los materiales ya que las anclan e impiden su movimiento.

Resultados experimentales

Las superficies bombardeadas a bajo y a alto flujo se han atacado con un alto nivel de fluencia con el fin de que la concentración de defectos sub-superficiales se sature. Esto quiere decir que el valor de la concentración de defectos no puede aumentar aunque la muestra se exponga al bombardeo iónico durante más tiempo. Ya que ambas muestras han alcanzado el nivel de saturación, se espera que la concentración de defectos sub-superficiales para ambas superficies sea similar.

El valor de la fuerza en el límite elástico para la muestra de Au(100) (figura 4.13) y para la muestra de Au(111) (figura 4.18) después de bombardear las superficies se reduce un 30-40% respecto al valor correspondiente para la muestra plana. Por otro lado, el valor del límite elástico para la muestra de Au(100) bombardeada a bajo flujo no muestra un cambio significativo respecto al valor de la superficie plana.

La diferencia experimental más notable que se ha observado entre las superficies Au(100) bombardeadas a alto y a bajo flujo es el daño que se ha inducido en la superficie por el ataque iónico, como se puede comprobar en la figura 4.5. La rugosidad de la superficie es un orden de magnitud mayor al bombardear a alto flujo que al hacerlo a bajo flujo. Para la superficie bombardeada a alto flujo la rugosidad pico a pico es ~ 10 nm mientras que para la superficie bombardeada a bajo flujo la rugosidad es ~ 0.8 nm aproximadamente. En el caso del Au(111) después de bombardear a alto flujo la rugosidad pico a pico superficial es también ~ 5.7 nm aproximadamente.

Ya que la densidad de defectos sub-superficiales para las superficies bombardeadas a alto y a bajo flujo es similar pero la rugosidad superficial difiere en un orden de magnitud, se puede suponer que la reducción en los valores de la fuerza y de la penetración en el límite elástico está relacionada con el efecto de la corrugación superficial. Como se vio en el capítulo 3 los defectos en la superficie actúan como centros de nucleación de dislocaciones. Se deduce que la

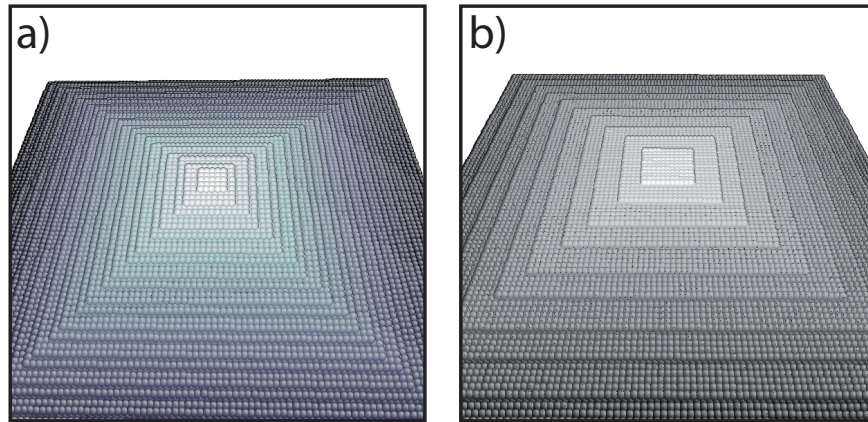


Figura 4.19: Pirámides con distinta pendiente.

reducción del valor de la fuerza y de la penetración en el límite elástico en la superficie bombardeada a alto flujo es debida a la nucleación heterogénea de dislocaciones en los defectos que se crean en la superficie, en los bordes de las nanoestructuras. Por otro lado, no se ha observado endurecimiento debido a la aparición de defectos sub-superficiales después de bombardear. Desde el punto de vista de los fenómenos físicos que afectan a las propiedades mecánicas, la corrugación en la superficie predomina frente al efecto de endurecimiento que los defectos sub-superficiales podrían introducir.

Conocidos los resultados experimentales, se han realizado simulaciones atomísticas para dilucidar el mecanismo que los efectos propuestos tienen en el comportamiento mecánico de las muestras bombardeadas.

4.4. Simulaciones atomísticas de nanoindentaciones sobre superficies con defectos

Para identificar el efecto de los dos tipos de mecanismos propuestos se han simulado indentaciones sobre superficies (100) con distintos tipos de nanoestructuras sobre superficies (100) con defectos puntuales (intersticiales y vacantes) por debajo de la superficie. Se han realizado las simulaciones sobre una superficie de tipo (100) ya que es sobre la que se tiene información experimental del bombardeo a alto y a bajo flujo.

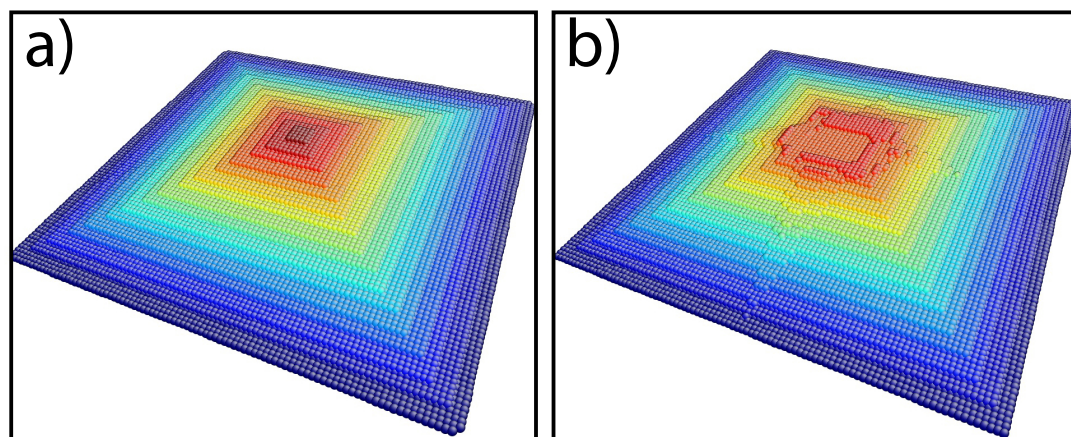


Figura 4.20: Representación de la pirámide (a) antes y (b) después de indentar, en escala de falso color para realzar los distintos niveles.

4.4.1. Superficies con pirámides

Con el objetivo de estudiar el efecto que la nanoestructuración inducida por bombardeo iónico tiene en la superficie, se han simulado estructuras en forma de pirámides escalonadas sobre superficies perfectas libres de defectos puntuales. Se han creado tres tipos de pirámides escalonadas, con distinta pendiente cada una. El parámetro que define la pendiente de las pirámides es la distancia entre los escalones que forman dichas pirámides. Los ángulos que forman los escalones entre sí son de 90° , característicos de la superficie (100). El tamaño entre los escalones es distinto y por tanto cada pirámide tiene distinta pendiente. A partir de la imagen de STM de la figura 4.1 se puede determinar que las anchuras de las nanoestructuras creadas por el bombardeo oscilan entre décimas de nanómetro y 2-4 nm las más grandes. En la imagen de AFM los tamaños laterales de las estructuras nanométricas vienen dados por la convolución de la punta con las estructuras. Los tamaños de las terrazas de las pirámides simuladas están entre 0.2 nm y 2 nm.

En las simulaciones las indentaciones se han realizado en el centro de las pirámides. En la figura 4.20 se observa una imagen de la simulación de una pirámide antes (a) y después de indentar (b). Se observa cómo se han modificado los escalones debido a la propagación de material después de indentar. En la figura 4.22 (a) se representan indentaciones sobre los tres tipos diferentes de pirámides y sobre una superficie perfectamente plana.

Como se puede observar en la figura 4.21, cuando se indenta una pirámide, la nucleación de las primeras dislocaciones tiene lugar en los bordes de los escalones. Este resultado es análogo al obtenido en el caso de la muestra escalonada Au(788) del capítulo 3. Se puede, por tanto,

4.4 Simulaciones atomísticas de nanoindentaciones sobre superficies con defectos

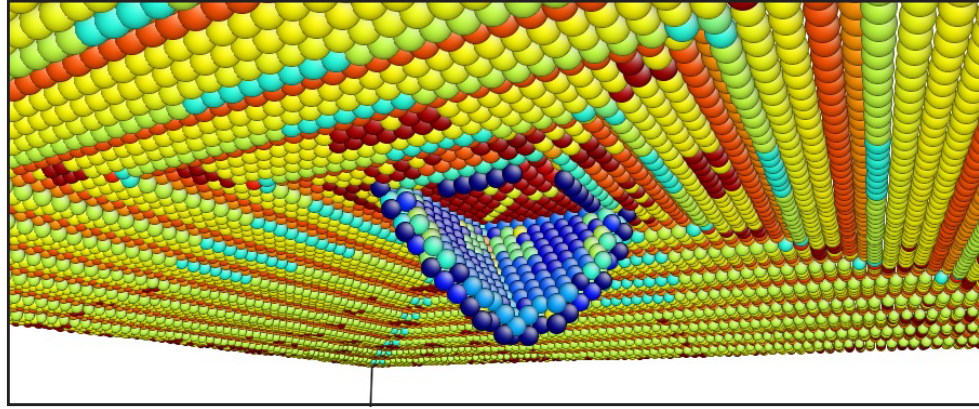


Figura 4.21: Nucleación de dislocaciones en los bordes de las terrazas de las pirámides al indentar.

generalizar que las primeras dislocaciones que se forman en el estadio de plasticidad incipiente nuclean de forma preferente en los bordes de los escalones o rugosidades que presenta la superficie.

Se observa cómo la curva de fuerza *vs* penetración de la pirámide con mayor pendiente (menor distancia de escalón) es la que muestra una menor dureza en el sentido de que se requiere una fuerza menor para penetrar una distancia dada. Cuanto mayor es la distancia entre escalones en la pirámide, más dura es la nanoestructura, hasta llegar al caso de la superficie plana que es la más dura de las cuatro muestras simuladas. El comportamiento de las pirámides es similar al que presentan las superficies escalonadas [5]. Aunque se ha observado nucleación de lazos de dislocaciones en los cuatro planos $\{111\}$ equivalentes y cómo éstos han interactuado, no se han formado anclajes estables de dislocaciones que hayan inhibido su deslizamiento con el consiguiente endurecimiento. Acorde con los resultados de las simulaciones, se puede concluir que la nanoestructuración de la superficie reduce la dureza del material.

4.4.2. Superficies perfectas con defectos puntuales sub-superficiales

Para modelizar superficies con defectos puntuales preexistentes por debajo de la superficie se ha utilizado un modelo sencillo en el que se introducen intersticiales o vacantes individuales bajo una superficie plana perfecta. Se han simulado superficies (100) planas con dos valores para la concentración de intersticiales diferentes: 1 % y 3 %, comparándolos con la muestra sin defectos sub-superficiales, (0 %).

Se han realizado indentaciones sobre los tres tipos de superficies. Como resultado se ha observado un endurecimiento del material para las muestras que presentan mayor concentración de intersticiales. Para penetraciones por encima de 0.7 nm en la superficie con mayor concentración de defectos sub-superficiales (3 %) se ha observado un endurecimiento por encima de las

que tienen menor concentración de defectos, ya que se requiere una fuerza mayor para penetrar la misma profundidad. Además este efecto de endurecimiento aumenta al incrementar la concentración de defectos puntuales. En la figura 4.22 (b) se ve reflejado este efecto para el caso de los intersticiales al compararlo con una muestra plana perfecta sin ningún tipo de defecto. Se observa un aumento en la pendiente de la curva de fuerza *vs* penetración al aumentar la concentración de defectos sub-superficiales, indicativo de endurecimiento del material. Como ya se ha mencionado en el apartado 4.2 experimentalmente se han observado lazos de intersticiales de forma indirecta, mediante la observación por STM de una estructura de dislocaciones, denominadas *mesas*, para la que es necesaria la agregación de defectos puntuales, por lo que el modelo utilizado para las simulaciones es válido.

4.4.3. Resultados de las simulaciones

De lo expuesto en el apartado 4.4 se puede deducir que los defectos de la superficie de un material, la nanoestructuración superficial, tienden a hacer el material menos resistente a la deformación plástica, mientras que la presencia de defectos sub-superficiales como vacantes e intersticiales, tienden a endurecer el material o lo que es lo mismo a convertirlo en una superficie más resistente a la deformación plástica. Es necesaria la aplicación de fuerzas mayores para deformarlo de manera permanente.

4.5. Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones atómicas

Se concluye, tanto experimentalmente como en las simulaciones que la nanoestructuración superficial reduce la resistencia del material a ser deformado plásticamente, o lo que es lo mismo, reblandecen la superficie.

Análogamente al mecanismo propuesto en el capítulo 3, se puede afirmar que el mecanismo por el cual la superficie reduce la dureza es debido a la nucleación heterogénea de dislocaciones en los bordes de los escalones de las nanoestructuras. A pesar de que la nanoestructuración superficial no sea paralela ni periódica, la interacción de las dislocaciones creadas al indentar no endurece el material en el rango de penetraciones de decenas de nanómetros. Y aunque en las simulaciones se ha observado que la presencia de defectos puntuales por debajo de la superficie, tienden a endurecerla, éste no es el efecto que prevalece experimentalmente. Se puede decir que las irregularidades en la superficie siempre reducen el límite elástico ya que reducen la barrera

4.5 Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones atomísticas

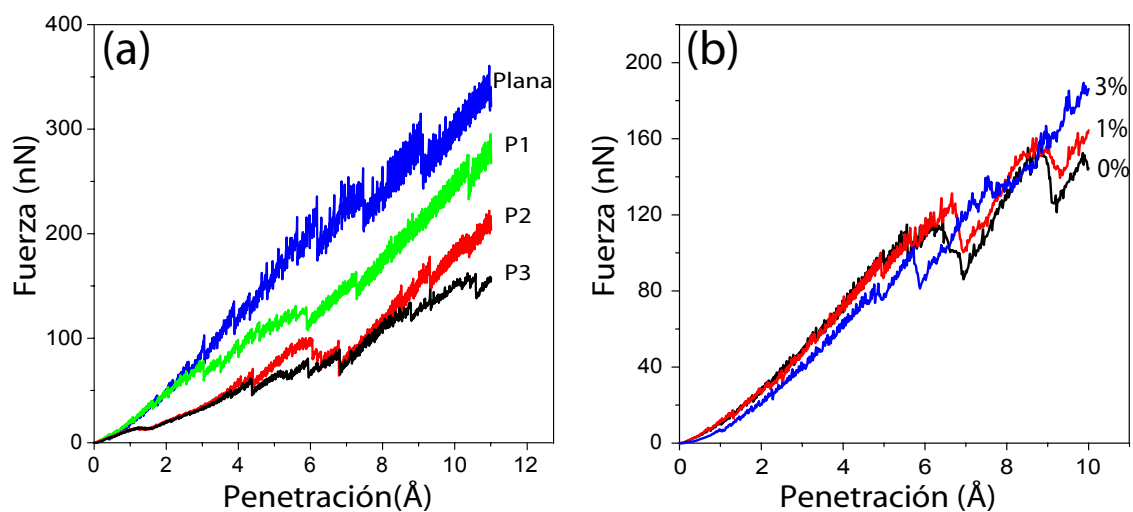


Figura 4.22: Curvas de fuerza *vs* penetración obtenidas a partir de las simulaciones para (a) pirámides de mayor P3 a menor pendiente P1. La pirámide con mayor pendiente, P3, es la más blanda, la menor resistente a la deformación plástica. (b) muestras planas con distintas concentraciones de defectos puntuales. La muestra con máxima concentración de defectos, 3 %, la muestra es la más resistente a la deformación.

necesaria para que nucleen lazos de dislocación en la superficie, tendencia que ya se observó en el capítulo 3.

A partir de los resultados obtenidos experimentalmente y en las simulaciones, se puede afirmar que la influencia de la nanoestructuración superficial sobre las propiedades mecánicas predomina frente al efecto de endurecimiento que introducen los defectos sub-superficiales. Como resultado del bombardeo iónico la muestra ha reducido su dureza.

4.6. Conclusiones

En este capítulo se ha visto cómo mediante el bombardeo iónico es posible modificar no sólo la morfología de una superficie sino también sus propiedades mecánicas.

El bombardeo iónico sobre la muestra aumenta la rugosidad superficial e introduce defectos por debajo de la superficie, siendo el grado de rugosidad o la concentración de defectos función del flujo de iones.

Los escalones en la superficie reducen el límite elástico ya que rebajan la barrera necesaria para que nucleen lazos de dislocación en la superficie, tendencia que ya se observó en las superficies escalonadas (capítulo 3). Esto ocurre debido a que en el régimen de plasticidad incipiente, las primeras dislocaciones nuclean de forma preferente o *heterogénea* en los bordes de los escalones presentes en las rugosidades superficiales.

Las simulaciones atomísticas confirman dicha observación experimental. Se ha desglosado el efecto creado al bombardear la superficie proponiendo dos muestras modelo: (i) pirámides con distintas pendientes que simulan la rugosidad superficial y (ii) superficies planas ideales con defectos puntuales sub-superficiales. La rugosidad disminuye la dureza de la muestra y los defectos sub-superficiales la aumentan.

Se ha demostrado que el bombardeo iónico a alto flujo reduce el límite elástico en la muestra bombardeada y que consecuentemente, el efecto de reducción del límite elástico debido a la rugosidad superficial, es predominante frente al efecto de endurecimiento provocado por la presencia de defectos sub-superficiales. En el rango de penetraciones en el que se ha trabajado no se ha observado una interacción de dislocaciones que dé lugar a endurecimiento del material.

En vista a los resultados obtenidos sobre las superficies bombardeadas (capítulo 4) y las superficies escalonadas (capítulo 3) se puede realizar la siguiente generalización: el límite elástico de las superficies rugosas en general es menor que el que tienen las superficies planas.

Referencias

- [1] J. A. Zimmerman, C. L. Kelchner, P. A. Klein, J. C. Hamilton, and S. M. Foiles.
Surface step effects on nanoindentation.
Phys. Rev. Lett., 87:165507, 2001.
- [2] J. D. Kiely, R. Q. Hwang, and J. E. Houston.
Effect of surface steps on the plastic threshold in nanoindentation.
Phys. Rev. Lett., 81:4424, 1998.
- [3] J. Knap and M. Ortiz.
Effect of indenter-radius size on Au(001) nanoindentation.
Phys. Rev. Lett., 90:226102, 2003.
- [4] S. G. Corcoran, R. J. Colton, E. T. Lillodden, and W. W. Gerberich.
Anomalous plastic deformation at surfaces: Nanoindentation of gold single crystals.
Phys. Rev. B, 55:R16057, 1997.
- [5] V. Navarro, O. Rodríguez de la Fuente, A. Mascaraque, and J. M. Rojo.
Uncommon dislocation processes at the incipient plasticity of stepped gold surfaces.
Phys. Rev. Lett., 100:105504, 2008.
- [6] A. Mugarza, A. Mascaraque, V. Pérez-Dieste, V. Repain, S. Rousset, F. J. García de Abajo,
and J. E. Ortega.
Electron confinement in surface states on a stepped gold surface revealed by angle-resolved
photoemission.
Phys. Rev. Lett., 87(10):107601–1, 2001.
- [7] M. Nastasi, J. W. Mayer, and J. K. Hirvonen.
Ion solid interactions: Fundamentals and Applications.
Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [8] U. Valbusa, C. Boragno, and F. Buatier de Mongeot.
Nanostructuring surfaces by ion sputtering.
J. Phys. Cond. Matt., 14:8153–8176, 2002.
- [9] O. Rodríguez de la Fuente, M. A. González, and J. M. Rojo.
Ion bombardement of reconstructed metal surfaces: from 2-D dislocations dipoles to vacancy
pits.
Phys. Rev. B, 63:085420, 2001.
- [10] O. Rodríguez de la Fuente, J. A. Zimmerman, M. A. González, J. de la Figuera, J. C.
Hamilton, W. W. Pai, and J. M. Rojo.

Dislocation emission around nanoindentations on a (001) FCC metal surface studied by scanning tunneling microscopy and atomistic simulations.

Phys. Rev. Lett., 88:036101, 2002.

- [11] J. P. Hirth and J. Lothe.

Theory of dislocations.

McGraw-Hill, New York, 1968.

- [12] R. García and A. San Paulo.

Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy.

Phys. Rev. B, 60:4961, 1999.

- [13] K. L. Johnson.

Contact Mechanics.

Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.

- [14] G. L. Kellogg and Peter J. Feibelman.

Surface self diffusion on Pt(100) by an atomic exchange mechanism.

Phys. Rev. Lett., 64:3143–3146, 1990.

- [15] F. Montalenti and R. Ferrando.

Leapfrog diffusion mechanism for one-dimensional chains on missing row reconstructed surfaces.

Phys. Rev. Lett., 82:1498–1501, 1999.

- [16] T. R. Linderoth, S. Horch, L. Petersen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher.

Novel mechanism for diffusion of one-dimensional clusters: $Pt/Pt(110) - (1 \times 2)$.

Phys. Rev. Lett., 82(7):1494–1497, Feb 1999.

- [17] A. Gannepalli and S. K. Mallapragada.

Atomistic studies of defect nucleation during nanoindentation of Au(001).

Phys. Rev. B, 66:104103, 2002.

Capítulo 5

Mecanismos de plasticidad incipiente en $\text{TiO}_2(110)$

Se preparan superficies (110) de monocristales de dióxido de titanio con estructura tipo rutilo obteniéndose terrazas monoatómicamente planas de gran calidad. Además, mediante calentamiento en atmósfera libre de oxígeno y mediante bombardeo con iones de Ar^+ , se reduce la muestra de $\text{TiO}_2(110)$. La muestra reducida se caracteriza por AFM y XPS. Una vez bien caracterizada la muestra, se han realizado nanoindentaciones sobre la superficie plana del monocristal de $\text{TiO}_2(110)$. Se identifican dos regiones en las curvas de fuerza vs penetración: regiones elástica y plástica. Además, se mide la dureza, encontrando un valor de la dureza superficial inusualmente reducido cuando el volumen explorado por el indentador es nanométrico, a diferencia de lo que ocurre con los metales.

5.1. Introducción

El dióxido de titanio es uno de los óxidos más estudiados en la actualidad. Se utiliza como sistema modelo en el estudio de óxidos metálicos mediante técnicas propias de la Ciencia de Superficies. Los monocristales pulidos presentan una elevada calidad superficial. Es un material fácil de reducir por lo que es apropiado para estudiar con técnicas experimentales tales como el STM. De las distintas estructuras cristalinas existentes, anatasa, rutilo y brookita, la más estudiada es el rutilo en la cara (110).

La gran popularidad de este material se debe a la gran cantidad de aplicaciones que tiene. Se utiliza como pigmento blanco en pinturas y cosméticos, como protector de corrosión, como sensor de gases, como soporte catalítico de partículas nanométricas de Au para la oxidación del CO etc. Otra importante aplicación es el uso de TiO_2 como fotocatalizador heterogéneo en la reacción de hidrólisis del agua. En 1972 Fujishima y Honda descubrieron la actividad fotocatalítica de la ruptura de la molécula de agua en electrodos de TiO_2 sin necesidad de aplicar un voltaje externo [1]. La creencia de que los defectos en la superficie juegan un papel muy importante en la obtención de H_2 y O_2 de la descomposición del agua ha sido el motor de los primeros trabajos en TiO_2 [2,3]. Aunque el TiO_2 absorbe únicamente el 5 % de la luz solar que alcanza la superficie de la tierra, es el semiconductor más investigado en el campo de la conversión química y almacenamiento de energía solar.

La aplicación más importante de todas es la foto-descomposición de moléculas orgánicas en la superficie del TiO_2 en cadenas más pequeñas o incluso en H_2O y CO_2 . El TiO_2 es un semiconductor con un tamaño de la región de energía prohibida de 3.2 eV. Al irradiar con luz solar, el par electrón-hueco formado se separa migrando hacia la superficie en donde reacciona con las moléculas de agua y oxígeno adsorbidas creando radicales libres. Estos radicales atacan las moléculas orgánicas adsorbidas descomponiéndolas, hasta finalmente obtener H_2O y CO_2 . Gracias a este proceso el material se usa en la purificación de aguas residuales. También se utiliza como desinfectante en hospitales, como recubrimiento autolimpiador, como recubrimiento protector de lunas de coches o de mármoles de estatuas antiguas etc.

El dióxido de titanio es un material que está compuesto por dos tipos de iones Ti^{4+} y O^{2-} . Para formar el compuesto, los dos iones se unen con enlaces de tipo covalente con cierto carácter iónico. El hecho de que los enlaces sean de tipo iónico-covalente hace que éstos sean muy direccionales y rígidos. A diferencia de un metal, los electrones están localizados en los enlaces entre los dos iones. Debido a la rigidez y a que existen iones con dos tipos de polaridad, hace que los materiales cerámicos a escala macroscópica sean duros y frágiles. La respuesta mecánica de los óxidos ante fuerzas externas apenas permite la deformación elástica. Esta es una característica de los materiales cerámicos en general.

5.2 Caracterización y modificación por reducción de la muestra de TiO_2

Este comportamiento frágil de los óxidos puede ser diferente a escala microscópica. Existen numerosos estudios sobre las propiedades mecánicas durante los estadios iniciales de la plasticidad en metales [4–6], e incluso en haluros alcalinos [7–9]. Sin embargo, en el caso de los óxidos no existen muchos trabajos de la plasticidad incipiente estudiada mediante nanoindentaciones de unos pocos nanómetros de profundidad [10]. Bajo ciertas condiciones pueden presentar comportamiento dúctil [11] o incluso presentar una transición de un comportamiento frágil a un comportamiento dúctil [12,13].

A pesar de que existe cierto conocimiento del comportamiento mecánico de los óxidos en la escala nanométrica, no se ha realizado un estudio detallado del mecanismo de deformación aplicando fuerzas tan reducidas como son centenas de nanonewton, en donde la deformación elástica es de tamaño nanométrico. El objetivo de este capítulo es el de explicar los experimentos de nanoindentación realizados sobre la superficie plana de TiO_2 y el estudio del comportamiento de este óxido como sistema modelo cuando se deforma unos pocos nanómetros. Por último se estudian los mecanismos de deformación incipiente para diferentes profundidades de penetración.

5.2. Caracterización y modificación por reducción de la muestra de TiO_2

Antes de comenzar el análisis de las propiedades mecánicas de la muestra de TiO_2 , es importante realizar la caracterización estructural y química de la superficie. Ya que los óxidos son materiales compuestos por dos tipos de iones su estructura es más compleja que la de los metales simples.

La configuración estructural de la muestra en general y de la superficie en particular, depende de la estequiometría particular del compuesto. Los iones que componen el óxido (Ti^{4+} y O^{2-}) no son inertes como ocurre en el caso de los átomos en el oro. Por el contrario, el ion O^{2-} es muy reactivo. Tanto el Ti^{4+} como el O^{2-} pueden cambiar su número de oxidación con relativa facilidad dando lugar a un compuesto distinto con una estructura superficial diferente. Un ejemplo concreto de este efecto es la reducción que tiene lugar tras un calentamiento suave. Al calentar la muestra, se crean vacantes de oxígeno en la superficie, de tal manera que en esta región el ion Ti^{4+} se reduce a Ti^{3+} . Según el modelo de la fila añadida de Ti_2O_3 [14], se forman unas hileras nuevas de Ti_2O_3 sobre la superficie. Esto genera que la superficie se reestructure dando lugar a una reconstrucción (1×2) [14–17].

La primera parte de este capítulo se dedica a caracterizar bien la superficie de la muestra de TiO_2 tanto estructural como químicamente y las modificaciones realizadas en su superficie.

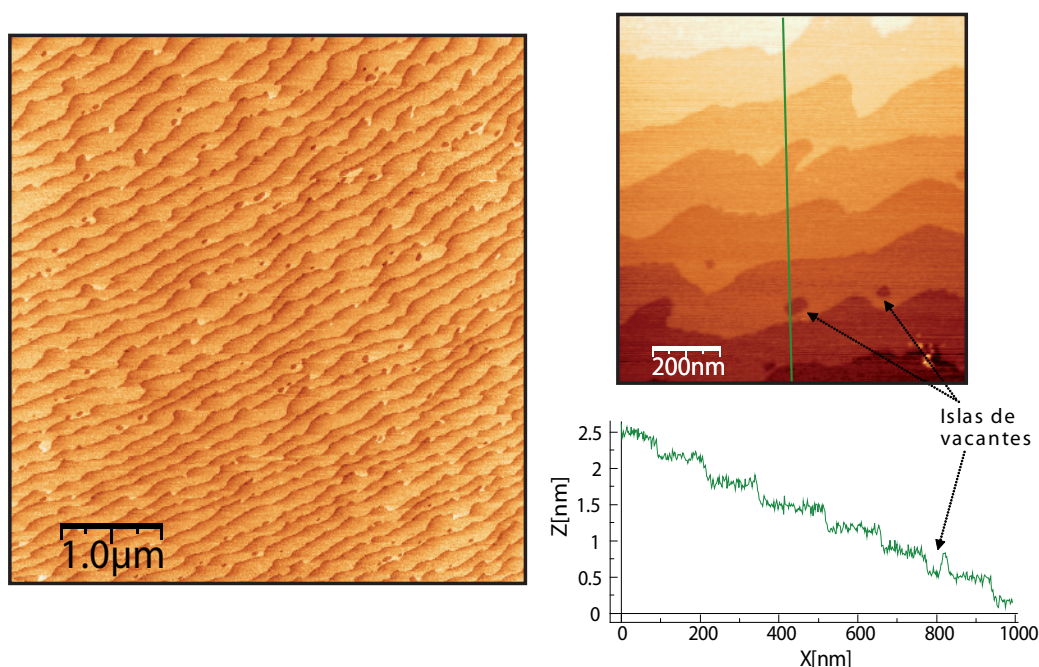


Figura 5.1: Imágenes de la superficie limpia de $\text{TiO}_2(110)$ después de aplicar el método de limpieza por ataque químico. En la imagen de la derecha se pueden observar 8 terrazas atómicamente planas separadas por escalones monoatómicos de 3.2 \AA de altura. En la parte inferior se ha representado el perfil de altura indicado en la imagen con una línea verde.

5.2.1. Morfología de la superficie limpia

La muestra de $\text{TiO}_2(110)$, se ha limpiado según el método de limpieza explicado en el capítulo 2 apartado 2.4.2. La limpieza se realiza mediante un ataque químico con HF y después se calienta en aire (o en una atmósfera con oxígeno) para recuperar el daño estructural realizado por el ácido. La superficie limpia presenta terrazas atómicamente planas separadas por escalones monoatómicos de $\sim 0.32 \text{ nm}$ de altura (véase la figura de la estructura del rutilo 2.12). El tamaño de las terrazas es de $\sim 150\text{-}250 \text{ nm}$. Dentro de una terraza la rugosidad RMS es de $0.24 \pm 0.09 \text{ \AA}$ aproximadamente y la rugosidad pico a pico de $1.59 \pm 0.4 \text{ , \AA}$. En la figura 5.1 se pueden observar islas de vacantes tanto en la imagen como en el perfil transversal.

5.2.2. Reducción del TiO_2

El color de la muestra de $\text{TiO}_2(110)$ es un indicativo de la concentración de defectos puntuales que existe en el material masivo o, lo que es lo mismo, del grado de reducción (o de oxidación) de la muestra [17,18]. Los defectos puntuales que afectan a las propiedades ópticas de la muestra

5.2 Caracterización y modificación por reducción de la muestra de TiO_2

son predominantemente vacantes de oxígeno que contienen dos electrones, es decir, centros F o centros de color [19]. Cuando la muestra es de un color amarillento, semitransparente, la muestra se encuentra oxidada y su estequiometría es 1:2, es decir, TiO_2 . Cuando la muestra presenta cierto grado de reducción, TiO_{2-x} , el color amarillento cambia a la gama de azules-grises, pasando por colores intermedios como azul claro, azul oscuro llegando hasta el azul-negro, cuando el grado de reducción es muy elevado.

Las propiedades electrónicas también cambian en función del grado de oxidación. La resistividad de una muestra puede cambiar hasta dos órdenes de magnitud pasando de $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ hasta $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ a 330 K [17]. Si la muestra está perfectamente oxidada (TiO_2) se trata de un aislante como ocurre con los óxidos en general. Cuando la muestra se reduce, se convierte en conductora siendo las vacantes de oxígeno las responsables de la conducción. Así, la muestra con mayor grado de reducción es la que presenta menor resistividad [20]. En cristales de TiO_2 reducidos el nivel de Fermi está cerca del mínimo de la banda de conducción en el intervalo de energías prohibidas, y la conducción de electrones ocurre predominantemente a través de los estados donores cerca del fondo de la banda de conducción. La naturaleza de estos estados donores (asociados al defecto) se puede explicar de forma sencilla. Al eliminar un átomo neutro de oxígeno quedan dos electrones que anteriormente ocupaban un estado $\text{O}2p$ en la banda de valencia. Estos estados ya no están disponibles y los electrones deben pasar a la banda de conducción. El fondo de la banda de conducción está formado por estados $\text{Ti}3d$. Los átomos de titanio colindantes reciben cada uno un electrón, quedando los dos desapareados. De esta manera por cada vacante de oxígeno, dos átomos de titanio se reducen al pasar de número de oxidación +4 a +3.

Tras lo anteriormente tratado se deduce la relevancia de una detallada caracterización de la muestra limpia y oxidada además de la muestra reducida, dada la relativa facilidad de reducción de este óxido. Existen procedimientos para reducir la muestra mediante la creación de vacantes de oxígeno, tales como el calentamiento en una atmósfera que no contenga oxígeno [17] o el bombardeo con iones de argón [21–23].

Reducción de la muestra por calentamiento en ausencia de oxígeno

Como método de reducción se ha calentado la muestra en diferentes atmósferas en ausencia de oxígeno. Se han calentado dos muestras diferentes en atmósfera de vacío y en atmósfera de argón. Tanto el color de las muestras como la morfología superficial observada con el AFM para las dos muestras son similares. Como ya se ha mencionado, el primer cambio inmediato que se observa después del calentamiento, es el cambio de color correspondiente a una muestra. En la figura 5.2 se pueden observar dos fotografías de una muestra calentada en aire (a) y de otra

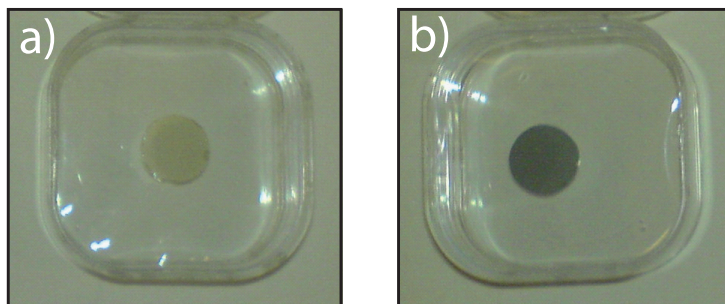


Figura 5.2: Fotografías de dos muestras de $\text{TiO}_2(110)$ calentadas durante 1 hora a 600°C (a) en aire y (b) en vacío. Se observa el cambio de color a azul de la muestra reducida (b) respecto de la oxidada (a).

5.2 Caracterización y modificación por reducción de la muestra de TiO_2

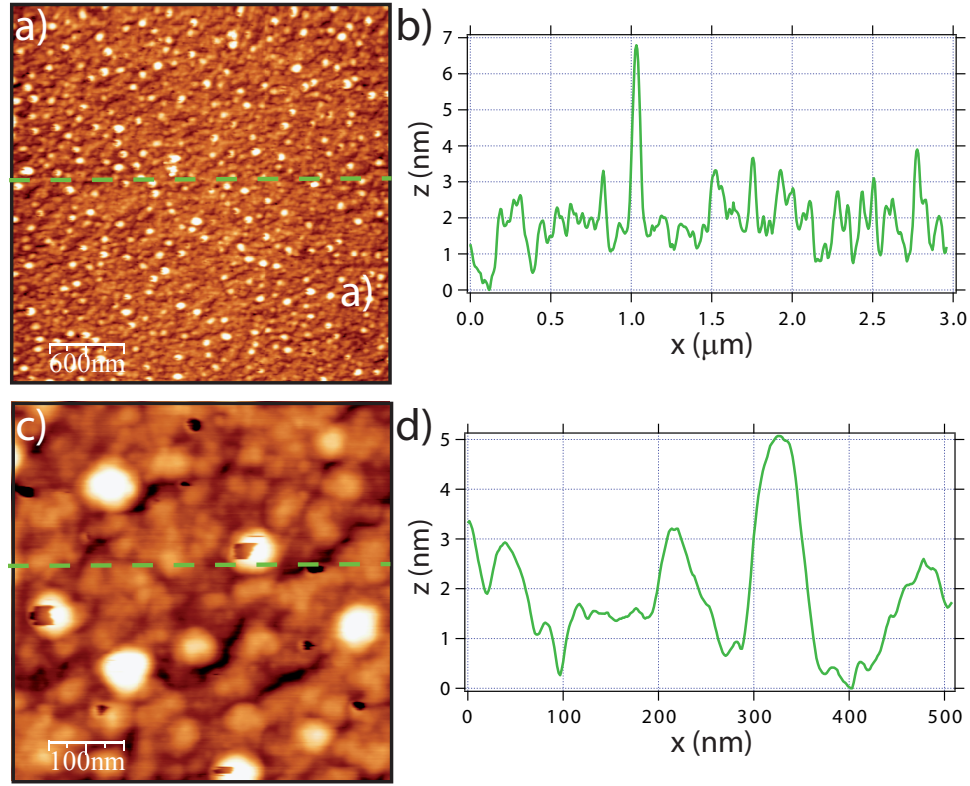


Figura 5.3: Imágenes de la superficie de la muestra de TiO_2 después de calentar en atmósfera en ausencia de oxígeno. A la derecha se observan los perfiles transversales. Se observa cómo la superficie reducida aumenta la rugosidad.

calentada en vacío (b). El color de la muestra calentada en vacío (reducida) pasa a ser azul oscuro ligeramente metalizado, mientras que la muestra calentada en aire (oxidada) mantiene el color amarillento semitransparente. Con un multímetro, se comprobó la diferencia en la conductividad de las dos muestras. En la muestra oxidada se midió una resistencia infinita y en la reducida una resistencia del orden de decenas de $\text{K}\Omega$.

Morfología de la muestra reducida por calentamiento

La superficie de la muestra reducida se caracterizó mediante AFM. En la figura 5.3 se muestran dos imágenes de $3\text{ }\mu\text{m}$ y 500 nm respectivamente. Se observa que la morfología de la muestra cambia notablemente cuando ésta se ha reducido. La rugosidad RMS de la muestra reducida es $\sim 0.43 \pm 0.10\text{ nm}$ y la rugosidad pico a pico $\sim 3.6 \pm 0.2\text{ nm}$. La rugosidad aumenta casi un orden de magnitud respecto a la de la muestra plana. Además se observan unas protuberancias de $40\text{-}100\text{ nm}$ de diámetro. Tanto la composición química como el origen de éstas es desconocido.

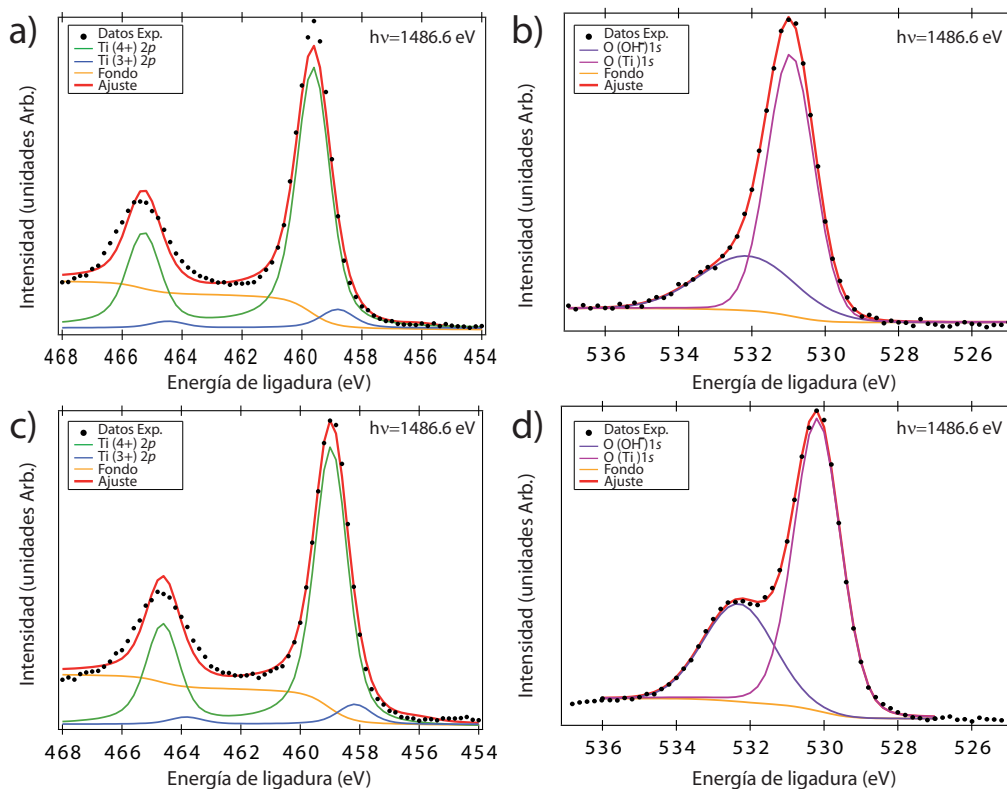


Figura 5.4: Espectros de XPS de muestras de $\text{TiO}_2(110)$ calentadas durante 1 hora a 600°C (a) y (b) en aire; (c) y (d) en vacío. (a) y (c) corresponden al nivel interno $\text{Ti}2p$ y (b) y (d) al nivel interno $\text{O}1s$. Del ajuste de estos niveles internos se deduce que la señal asociada al ion Ti^{3+} se dobla en la muestra reducida. En paralelo a este proceso, se observa un aumento significativo de la señal que proviene de los átomos de oxígeno unidos al grupo OH^- .

Los cristales comerciales de TiO_2 aunque son de gran pureza química, presentan una impureza común (el calcio). Se ha observado que cuando se calienta a temperaturas elevadas, el calcio se segrega a la superficie [24, 25]. Es probable que estas protuberancias sean conglomerados de calcio segregado desde el volumen como consecuencia del calentamiento.

Análisis de los niveles internos

Para caracterizar la composición química de la muestra reducida se ha realizado análisis de fotoemisión de rayos X (*X-ray photoemission spectrum* o XPS) con energía del fotón de 1486.6 eV (fuente de rayos X de ánodo de aluminio línea $\text{K}\alpha$). Se ha realizado el estudio sobre la muestra reducida después de calentar a 600°C en vacío y como referencia, se ha utilizado una muestra oxidada calentada a 600°C en aire. En la figura 5.4 se observan los espectros experimentales

5.2 Caracterización y modificación por reducción de la muestra de TiO₂

(representados por círculos negros) así como las distintas componentes (representados con líneas continuas) que sumados reproducen el espectro total del ajuste (línea roja) [26, 27].

Debido al acoplamiento espín-órbita, el Ti 2*p* se desdobra en dos picos (Ti 2*p*_{3/2} y Ti 2*p*_{1/2}). Para ajustar este nivel interno se han utilizado tres componentes: Ti⁴⁺, Ti³⁺ y Ti²⁺: aunque la señal de este último es tan baja que no se observa en la figura y puede considerarse inexistente. Para todas las componentes se han usado los mismos valores de los parámetros el ajuste (*branching ratio*, *orbit-spin splitting*, *intensity relation*, ancho gaussiano y ancho lorentziano), tanto para la superficie oxidada como la reducida. Como puede verse en el ajuste de la figura 5.4, es ajuste es bastante bueno, aunque empeora en la region de mayores energías de ligadura. Es esperable que sea en esta zona donde aparezca la señal correspondiente a los átomos de Ti que no están dispuestos en posiciones ideales y/o presentan grados de oxidación diferentes al ideal (defectos), por ello en esta región del espectro el ajuste se desvía mas del valor experimental.

Cuando se reduce la superficie, se observa un desplazamiento en la energía de ligadura de 0.64 eV hacia menores energías en los picos del nivel interno Ti 2*p*. Esto es debido a una reducción parcial del ion Ti⁴⁺ a ion Ti³⁺ [28]. La formación de defectos está asociada con la transferencia electrónica del catión(Ti⁴⁺) al anión (O²⁻) aumentando por tanto, la energía de ligadura del oxígeno pero reduciendo la energía de ligadura de los electrones internos del titanio [29]. Como consecuencia de este desplazamiento hacia menores energías, se puede deducir que para la muestra reducida por calentamiento la concentración de iones Ti³⁺ es mayor que para la muestra Ti⁴⁺ [14]. Esta observación coincide con los valores extrídos del ajsute, de los que se deduce que en número de átomos presentes de Ti³⁺ se dobla prácticamente (se pasa de una concentración de $\sim 4\%$ a $\sim 7\%$).¹

Para el oxígeno, las mayores contribuciones a la señal del nivel interno O 1*s* son las debidas a los electrones que provienen de los átomos de oxígeno ligados al Ti⁴⁺ y de átomos de oxígeno que están ligados al grupo OH⁻. Para la muestra reducida, la contribución del estado 1*s* ligado al grupo OH⁻ aumenta considerablemente respecto a la de la muestra de referencia (oxidada). Al calentar la muestra en ausencia de oxígeno, se producen vacantes de oxígeno en la superficie. Hay que hacer notar que la muestra se calentó en un horno en ausencia de oxígeno y después extrajo para introducirla en la cámara de XPS. Tan pronto como la superficie rica en vacantes entra en contacto con el aire, las moléculas de agua que existen se descomponen en la superficie del TiO₂ en H⁺ y OH⁻ [1]. El grupo hidroxilo se liga al átomo de titanio que debido a la vacante de oxígeno creada, tienen un enlace colgante. Este proceso se puede describir por la reacción: $H_2O + Ti - O - Ti \longrightarrow 2(Ti - OH)$ [30]. De esta manera al entrar en contacto con el aire, las

¹Este valor se extrae de una interpretación sencilla de los datos, ya que en este análisis no se han considerado posibles efectos de difracción de fotoelectrones

Posiciones de los picos	Oxidada BE (eV)	Reducida BE (eV)
$\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$	459.6	459.1
$\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$	458.8	458.2
O 1s (Ti)	530.94	530.18
O 1s (OH^-)	532.12	532.31

Tabla 5.1: Posiciones de la energía de ligadura (BE) de los picos del espectro de XPS para las muestras de $\text{TiO}_2(110)$ oxidada y reducida.

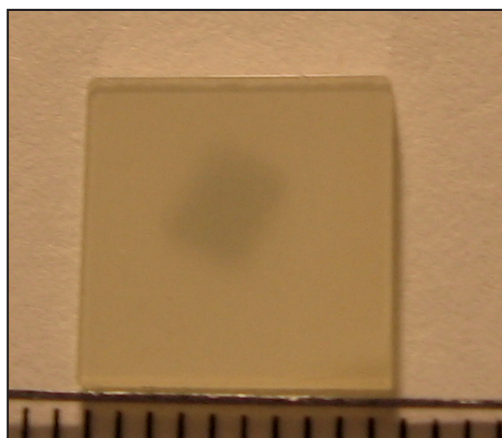


Figura 5.5: Fotografía de la muestra de $\text{TiO}_2(110)$ bombardeada con iones de Ar^+ dentro de la campana de UHV. Se observa que el área bombardeada presenta un color gris-azulado como resultado de la reducción.

vacantes de oxígeno de la muestra reducida se *ocupan* inmediatamente por iones hidroxilo que quedan ligados a los átomos de titanio. Como resultado, el pico de O 1s ligado al grupo OH^- aumenta de manera significativa para la muestra reducida respecto a la muestra oxidada, tal y como se observa en la figura 5.4

Al calentar en una atmósfera rica en oxígeno la muestra reducida, se recupera el estado de oxidación del titanio a 600°C . Después de calentar durante una hora a esta temperatura el color de la muestra vuelve a ser amarillento (como la figura 5.2 (a)) y la morfología vuelve a mostrar terrazas monoatómicamente planas.

Reducción de la superficie por bombardeo iónico

Se ha realizado un estudio de modificación de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ mediante bombardeo con iones de argón. Después se ha recuperado la morfología superficial aumentando progresiva-

5.2 Caracterización y modificación por reducción de la muestra de TiO_2

mente la temperatura de calentamiento.

La superficie de la muestra de $\text{TiO}_2(110)$ se ha modificado mediante bombardeo iónico en condiciones de ultralto vacío. Al bombardear la muestra con iones de Ar^+ se induce la reducción de la superficie y quizá también la del volumen. A simple vista se puede identificar el área bombardeada, como se muestra en la figura 5.5. Ésta se manifiesta como un rectángulo de color azulado, similar al color observado en la muestra reducida por calentamiento en una atmósfera con baja concentración de oxígeno. La reducción de superficies de óxidos por bombardeo con iones de argón es un fenómeno conocido y sobre el que existe numerosa literatura [21–23]. Diebold recopila una gran cantidad de los trabajos realizados sobre TiO_2 en sus distintas estructuras, en la referencia [17]. Como consecuencia del bombardeo, los diferentes elementos que componen el material son arrancados de la superficie a diferente ritmo, por lo que la estequiometría de la superficie puede cambiar. En el caso de los óxidos de los metales de transición, los átomos de oxígeno se eliminan de la superficie con una tasa de arranque más rápida que los cationes metálicos [31]. Esto da lugar a una reducción del estado de oxidación del metal. Como se indica en la referencia [32] los óxidos de valencia más alta, tienden a reducirse a subóxidos, aunque es común encontrar una mezcla de distintos estados de oxidación después de largo tiempo de bombardeo. Puede incluso darse el caso de que el material sea reducido totalmente hasta obtener el metal elemental.

En la figura 5.6 se observa la morfología de la muestra después de bombardear. La rugosidad aumenta un orden de magnitud, al igual que ocurre en el caso de la muestra reducida mediante calentamiento en atmósfera reducida de oxígeno, como se observa en las figuras 5.6 y 5.3 correspondientes a la muestra reducida por bombardeo iónico y a la muestra reducida por calentamiento en ausencia de oxígeno respectivamente. En la superficie de la muestra bombardeada se observan surcos a lo largo de una dirección determinada. Esto puede ser debido a un arranque preferencial de los átomos de oxígeno tal y como se ha explicado anteriormente [31]. La dirección de los surcos sería entonces la [100], paralela a la dirección de las hileras de oxígeno que existían originalmente antes de ser arrancadas preferencialmente por los iones de argón. Los átomos de oxígeno que forman las hileras paralelas a la dirección [100] y que sobresalen de la superficie son relativamente fáciles de arrancar ya que poseen dos enlaces no saturados [17]. A estos átomos de oxígeno se les suele denominar “oxígenos puente”.

Recuperación del daño

Después del bombardeo, la muestra se limpió usando un procedimiento mediante ataque químico y, con el fin de recuperar la calidad superficial de la muestra oxidada (figura 5.1), se calentó en aire a distintas temperaturas crecientes durante una hora cada vez. Las temperaturas

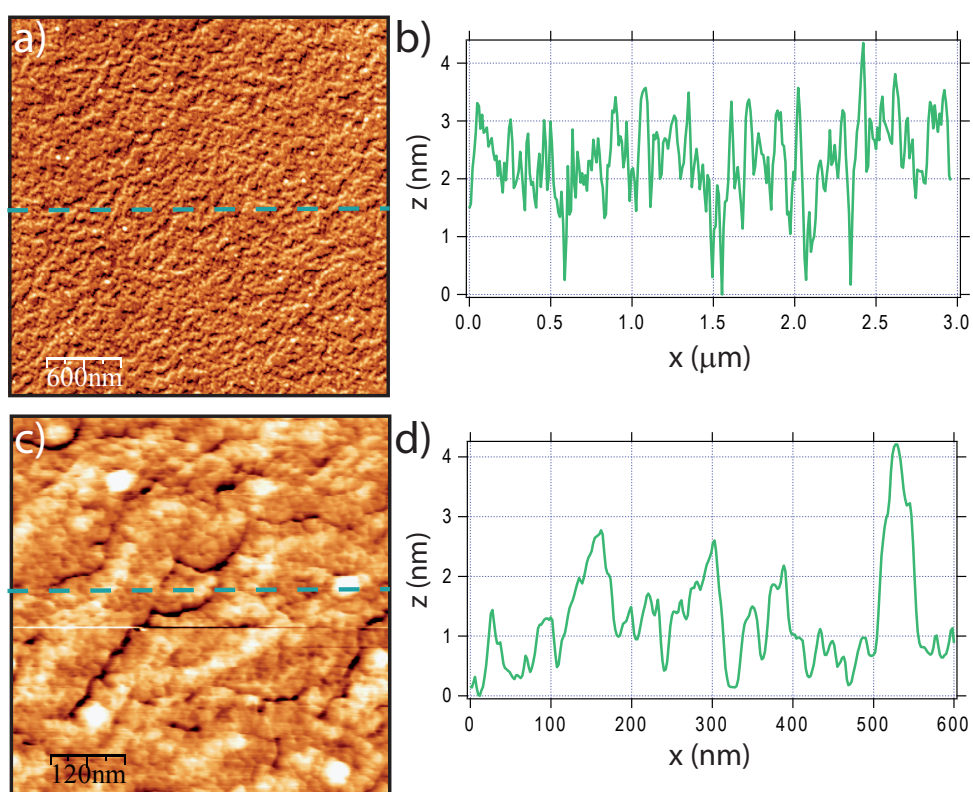


Figura 5.6: Imágenes de la superficie de la muestra de TiO_2 después de bombardearla con iones de argón con sus correspondientes perfiles transversales.

5.2 Caracterización y modificación por reducción de la muestra de TiO_2

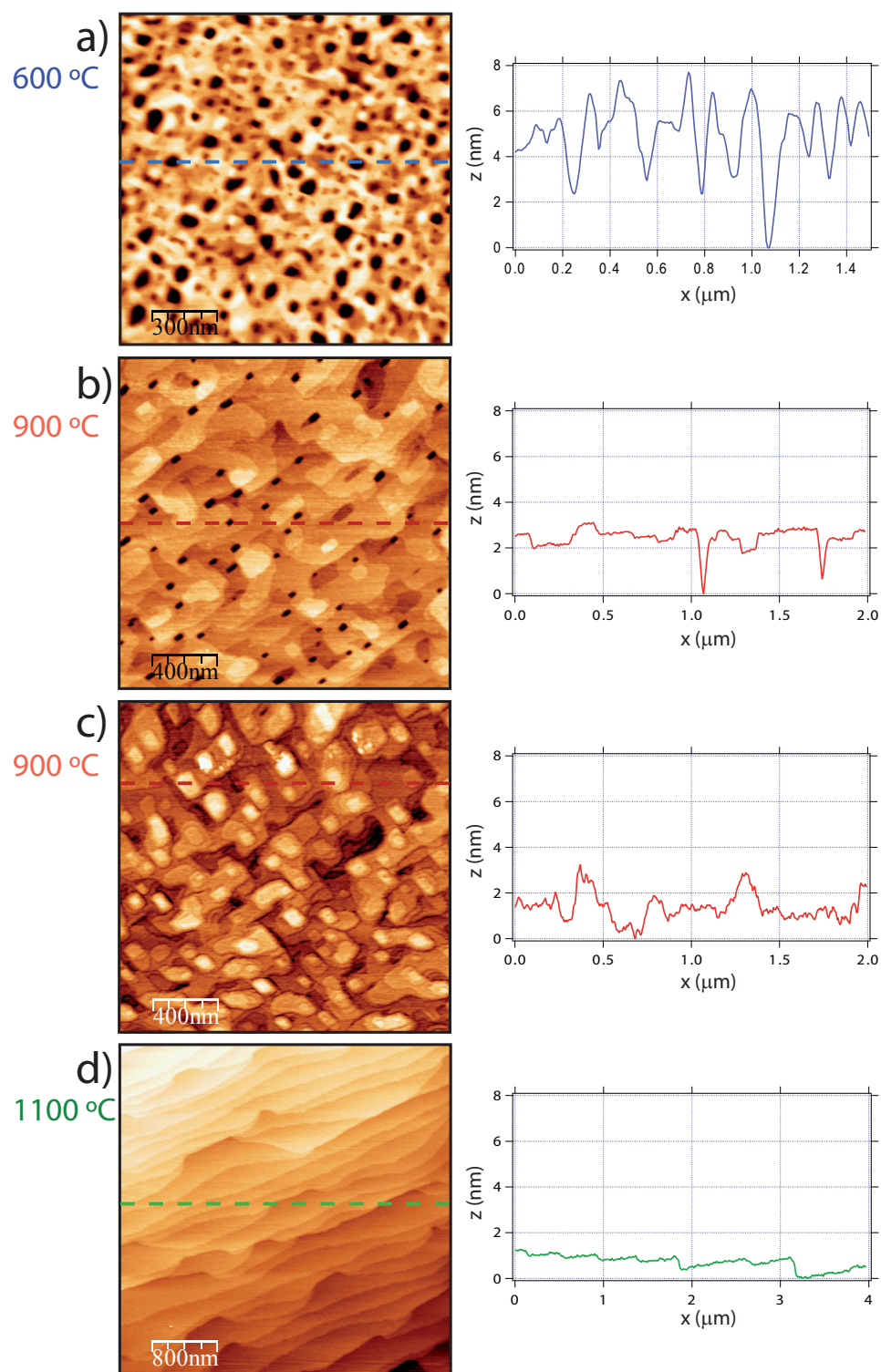


Figura 5.7: Imágenes de la región bombardeada de la muestra de $\text{TiO}_2(110)$ calentadas en aire durante 1 hora a (a) 600°C, (b) y (c) 900°C y (d) 1100°C. Los cuatro perfiles poseen la misma escala vertical para comparar la rugosidad superficial.

fueron 600°C, 900°C y 1100°C. Después de calentar a cada temperatura se tomaron imágenes de AFM de la superficie. Para recuperar la superficie, es necesaria una fuente de titanio y otra fuente de oxígeno. La fuente de los átomos de titanio son los intersticiales de titanio existentes en el volumen [20, 33]. Éstos reaccionan con el oxígeno presente en la atmósfera en la que se esté calentando (aire en este caso).

En la figura 5.7 se observan imágenes representativas de cada tipo de morfología después de calentar. Se observa cómo la rugosidad va disminuyendo a medida que se aumenta la temperatura de calentamiento a la vez que aumenta el tamaño de las terrazas. En la imagen (a), después del calentamiento a 600°C, la rugosidad pico a pico es de ~ 7.5 nm ($R_{RMS} \sim 1.39$ nm) y lo que equivale a una altura de ~ 23 niveles monoatómicos. La anchura de las terrazas monoatómicas varía en torno a 20-60 nm. En las imágenes (b) y (c) se observa la superficie después de calentar a 900°C, y la rugosidad pico a pico se reduce a ~ 3.5 nm ($R_{RMS} \sim 0.39$ nm), equivalente a ~ 11 niveles monoatómicos. La anchura de las terrazas monoatómicas aumenta y varía entre los valores 80-350 nm. Finalmente, al calentar a 1100°C se recuperan las terrazas monoatómicas con rugosidad pico a pico de ~ 1 nm ($R_{RMS} \sim 0.11$ nm) y con valores de la anchura ~ 400 -800 nm, similares en tamaño a las de partida.

Diferencias estructurales

Se han encontrado regiones de la muestra con morfología diferente cuando el calentamiento ocurre a 900°C, como se puede observar al comparar las imágenes de las figuras 5.7 y 5.8. Está establecido que la estructura y composición química de una muestra de dióxido de titanio depende en gran medida de la historia de la misma (tratamientos térmicos, grado de oxidación etc) [17, 20, 34, 35]. Dependiendo de los parámetros cinéticos (flujo de los intersticiales de titanio que está relacionado con el color del cristal, presión del gas, etc.) el crecimiento puede ser capa a capa, dando lugar a la muestra estequiométrica (superficie (1×1)) o dando lugar a estructuras incompletas con faltas de unidades TiO_2 [33]. En las imágenes (b) y (c) de la figura 5.7 se observan regiones que fueron bombardeadas. Se manifiesta una estructuración superficial similar a la observada en la imagen (a) pero con menor corrugación superficial y tamaños de terrazas mayores, por lo que son el resultado de una evolución natural en el proceso de recuperación de las terrazas al calentar. La morfología de (b) y (c) es diferente, probablemente debido a diferencias locales en la superficie. Finalmente, después de calentar a una temperatura de 1100°C en aire, figura 5.7 imagen (d), se recuperan las terrazas monoatómicamente planas de anchuras comprendidas entre 300 y 700 nm.

Después de calentar a 900°C, se observa otra morfología diferente como se puede distinguir en los paneles (b) y (d) de la figura 5.8. Con el fin de realizar una comparación, también se

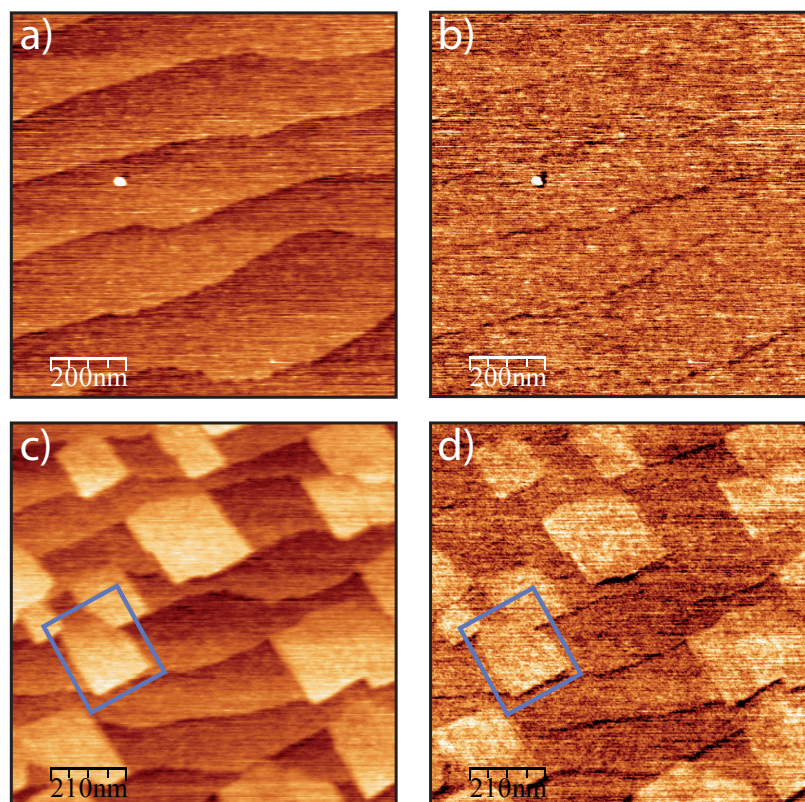


Figura 5.8: (a) Imagen de topografía de las terrazas monoatómicas de $\text{TiO}_2(110)$ y (b) su correspondiente imagen de fase. (c) imagen de topografía en la que se pueden observar las estructuras formadas como consecuencia del calentamiento a 1100°C y (d) es su correspondiente imagen de fase. Dentro del recuadro azul se marca una de estas estructuras tanto en la imagen de topografía (c) como en la de fase (d). El contraste de la imagen (d) en las estructuras formadas, es un indicativo de la diferente composición química respecto al resto del sustrato, TiO_2 . Estas estructuras se tratan posiblemente de hileras de Ti_2O_3 precursores de la reconstrucción (1×2). Las hileras forman rectángulos al disponerse de manera ordenada unas al lado de las otras.

muestran imágenes de terrazas monoatómicamente planas (paneles (a) y (c)). Los paneles (a) y (c) son imágenes topográficas obtenidas con el AFM en modo oscilante con modulación en amplitud y los recuadros (b) y (d) son sus correspondientes imágenes de fase. En las imágenes (c) y (d) se observan, además de las terrazas monoatómicas, regiones de 6.5 ± 0.5 nm de altura que corresponde al doble de la altura de un escalón monoatómico (recuadro azul en (c) y (d)). Dentro de estas regiones se observa una subestructura consistente en hileras o líneas paralelas con una corrugación de 1.5 ± 0.3 Å. La periodicidad de estas hileras es de ~ 15 nm aproximadamente. Como ya se ha explicado, al calentar una superficie de $\text{TiO}_2(110)$ por encima de 850°C [14] (o 700°C según referencia [20]) se forman unas estructuras consistentes en hileras de Ti_2O_3 paralelas a la dirección [001] que son precursores de la reconstrucción (1×2) [14–16]. En la referencia [36] se puede observar una película de formación de las hileras de Ti_2O_3 como precursores de la reconstrucción (1×2) .

La señal de fase (o de desfase) contiene información sobre la composición química además de la contribución topográfica [37]. Por ello, si se consigue eliminar la contribución debida a la topografía de regiones de diferente composición química en una superficie, la diferencia en la imagen de fase se deberá a la diferencia local en la composición química de la superficie. En la imagen de fase (b) que corresponde a la superficie con escalones monoatómicos, no se observa contraste debido a la presencia de los escalones. Sin embargo, sobre las terrazas en (c) se observa cómo las estructuras formadas por hileras presentan un claro contraste en la imagen (d). La falta de contraste de (b) implica que éste no es debido a la contribución topográfica sino que es debido a un contraste químico de las estructuras formadas. Se puede afirmar que estas estructuras tienen una composición química diferente al resto de la superficie. Las estructuras observadas en las imágenes (c) y (d) de la figura 5.8 son regiones con filas de Ti_2O_3 precursores de la reconstrucción (1×2) .

5.3. Indentaciones sobre la superficie plana

Una vez bien caracterizada la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, tanto en la morfología como en la composición química, se pueden estudiar las propiedades mecánicas de la muestra plana.

Gracias al método de limpieza descrito en el apartado 2.4.2, las terrazas monoatómicas planas son lo suficientemente extensas como para realizar nanoindentaciones, lo que permite el estudio de la deformación incipiente de la superficie plana. Este tamaño permite evitar la presencia de defectos superficiales, como escalones o islas de vacantes, al elegir la zona plana para realizar las nanoindentaciones. Todas las nanoindentaciones que se han realizado para llevar a cabo este estudio se han realizado con una punta de diamante de radio nominal 45 ± 5 nm.

5.3 Indentaciones sobre la superficie plana

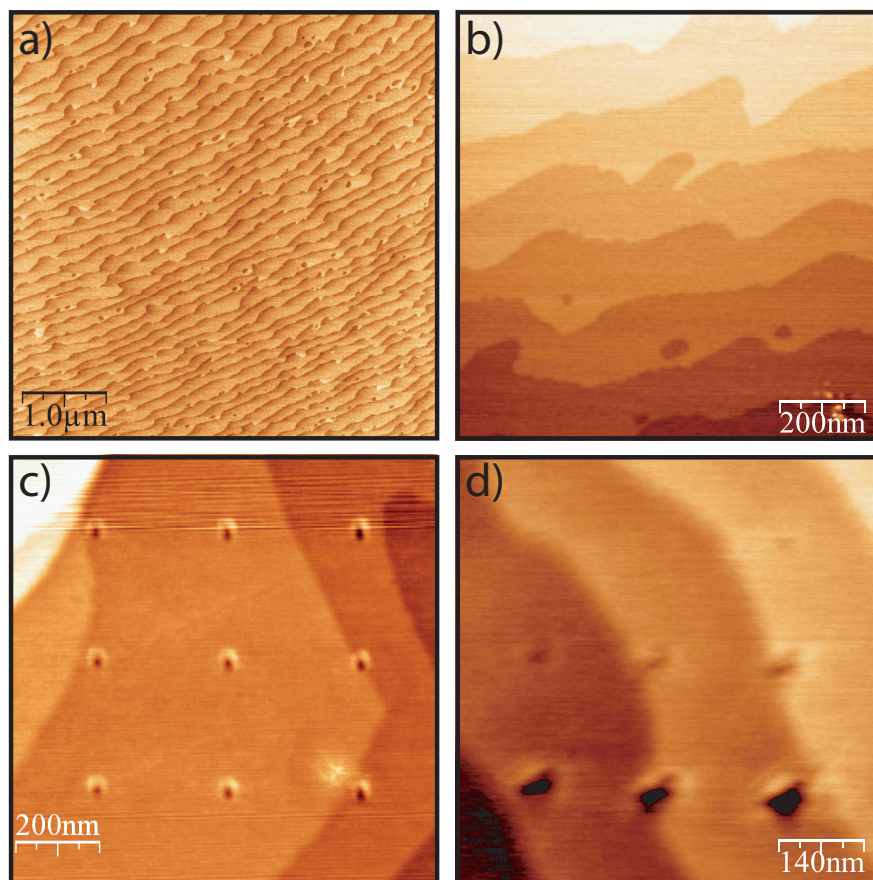


Figura 5.9: Imagen de la superficie de TiO_2 (110) limpia (a) y (b) antes de indentar, y (c) y (d) después de indentar. En (c) la fuerza máxima aplicada es constante. En (d) la fuerza máxima aplicada es creciente.

5.3.1. Matrices de huellas

Siguiendo la misma metodología que en el estudio sobre el oro, descrito en el apartado 2.2.3, se han realizado matrices ordenadas de indentaciones tal y como se muestra en las figuras 5.9 y 5.12. En estas figuras se muestran ejemplos de matrices con fuerza constante y con fuerza creciente.

Como ya se ha explicado en los capítulos anteriores, es necesario un estudio estadístico de las nanoindentaciones [38]. La dispersión del grupo de datos debe acompañar a los valores medios obtenidos y sirve para la estimación de la incertidumbre experimental. Además, al repetir las nanoindentaciones cuando la fuerza máxima aplicada es constante en las mismas condiciones experimentales permite comprobar la buena reproducibilidad de las indentaciones tal y como se observa en la figura 5.9.

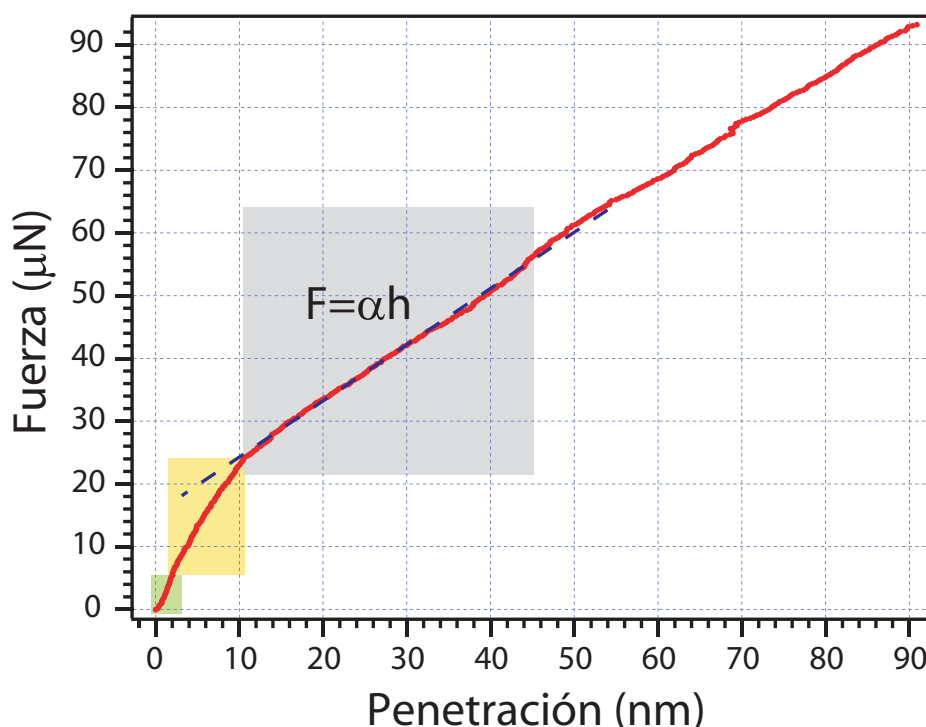


Figura 5.10: Curva típica de fuerza *vs* penetración de nanoindentación sobre la superficie plana de $\text{TiO}_2(110)$. La primera región con el recuadro verde corresponde a la zona de comportamiento elástico, la región con el recuadro amarillo es la zona de transición y la región comprendida en el recuadro gris es la región de dureza constante.

5.3.2. Curvas de fuerza *vs* penetración

En la figura 5.10 se puede observar una curva de fuerza *vs* penetración típica obtenida a partir de una nanoindentación sobre la superficie plana de la muestra de $\text{TiO}_2(110)$. Al igual que ocurre en el caso de los metales, se identifica una región elástica para pequeñas penetraciones en las curvas de fuerza, que está marcada con un recuadro verde. En la figura 5.11 se representa una ampliación de la primera región de la curva que se describe en detalle más adelante. Para fuerzas mayores se observan regiones de comportamiento plástico, marcadas con un recuadro amarillo y otro gris. Las distintas regiones se explicarán con mayor detalle más adelante. Las imágenes de AFM muestran que, cuando se indenta con una fuerza cuyo valor máximo está dentro del régimen elástico, no se distingue huella permanente en la superficie. Es importante destacar que la resolución lateral del sistema está limitada fundamentalmente por el radio de la punta de diamante. En la imagen 5.9 (c) se pueden observar imágenes de AFM de la superficie de TiO_2 después de realizar 9 indentaciones con fuerza máxima creciente (orden de izquierda a derecha

5.3 Indentaciones sobre la superficie plana

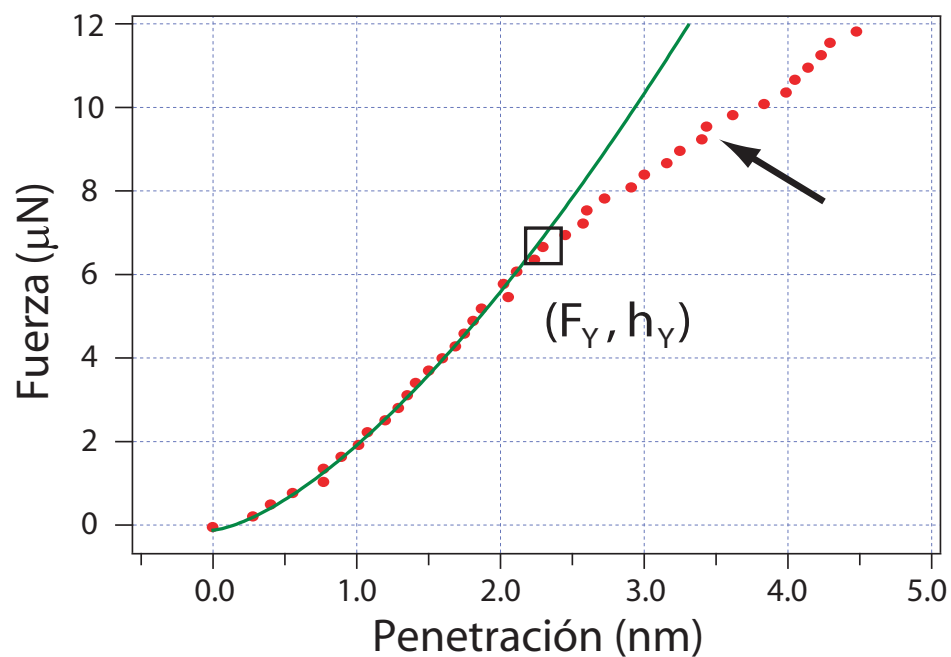


Figura 5.11: Ampliación de la región elástica de la curva de fuerza *vs* penetración de la figura 5.10 de nanoindentación sobre la superficie de TiO_2 (110). La línea verde corresponde al ajuste de los datos experimentales al modelo de Hertz. El recuadro negro indica el límite elástico y la flecha negra indica una discontinuidad en la región plástica.

y de arriba a abajo). Las primeras dos indentaciones no dejan huella permanente. Las curvas de fuerza correspondientes a estas dos indentaciones presentan únicamente comportamiento elástico.

Este comportamiento se puede observar claramente en la figura 5.12 en la que se han realizado 4 indentaciones aumentando la fuerza máxima aplicada. En dicha figura, se muestran las imágenes de AFM de la superficie antes (a) y después (b) de indentar así como las correspondientes curvas de fuerza. Se puede comprobar en la imagen 5.9 (d) que el tamaño de las huellas aumenta con el tamaño de la fuerza aplicada. Se observa cómo la curva de fuerza correspondiente a la primera indentación, (c), presenta únicamente comportamiento elástico en todo su rango y no deja huella permanente en la superficie. Sin embargo la segunda indentación produce una huella permanente en la superficie y la curva de fuerza correspondiente, (d), sí se desvía del comportamiento elástico. Los límites elásticos de las indentaciones se resaltan con un recuadro negro en las curvas de fuerza.

5.3.3. Deformación elástica

En general, la literatura existente sobre la plasticidad incipiente a escala nanométrica en materiales cerámicos no es muy extensa. En concreto no es fácil encontrar un análisis de la región elástica de las curvas de fuerza de materiales cerámicos. Existen algunos estudios en haluros alcalinos [8,39], en semiconductores [40] y en óxidos [10]. Sin embargo, en el caso de los óxidos no se analiza con detalle la región elástica.

En las indentaciones realizadas sobre TiO_2 en este trabajo, se identifica la región elástica de las curvas de fuerza hasta penetraciones de $\sim 2.5\text{-}3.5$ nm, como se puede observar en la primera región de la curva de la figura 5.10 y 5.12 además de, con mayor detalle, en una ampliación de la primera en la figura 5.11.

Los datos experimentales de la región elástica de la curva de fuerza para el TiO_2 se han ajustado al modelo del continuo propuesto por Hertz descrito en el apartado C. El ajuste se representa con una línea continua verde en la figura 5.11. La primera conclusión que se extrae del análisis de las curvas de fuerza es que, como ocurre en el caso de los metales [5,6,41], la región elástica para este material también sigue el modelo propuesto por Hertz [42].

A partir de los parámetros del ajuste de los datos experimentales a este modelo, se obtiene $E^* = 230 \pm 30$ GPa como valor para el módulo de Young reducido del sistema TiO_2 -diamante. El valor del módulo de Young intrínseco para la muestra de TiO_2 es $E_{\text{TiO}_2} = 268 \pm 30$ GPa. Este resultado es consistente con el valor de $E = 245$ GPa dado en la referencia [43]. Además

5.3 Indentaciones sobre la superficie plana

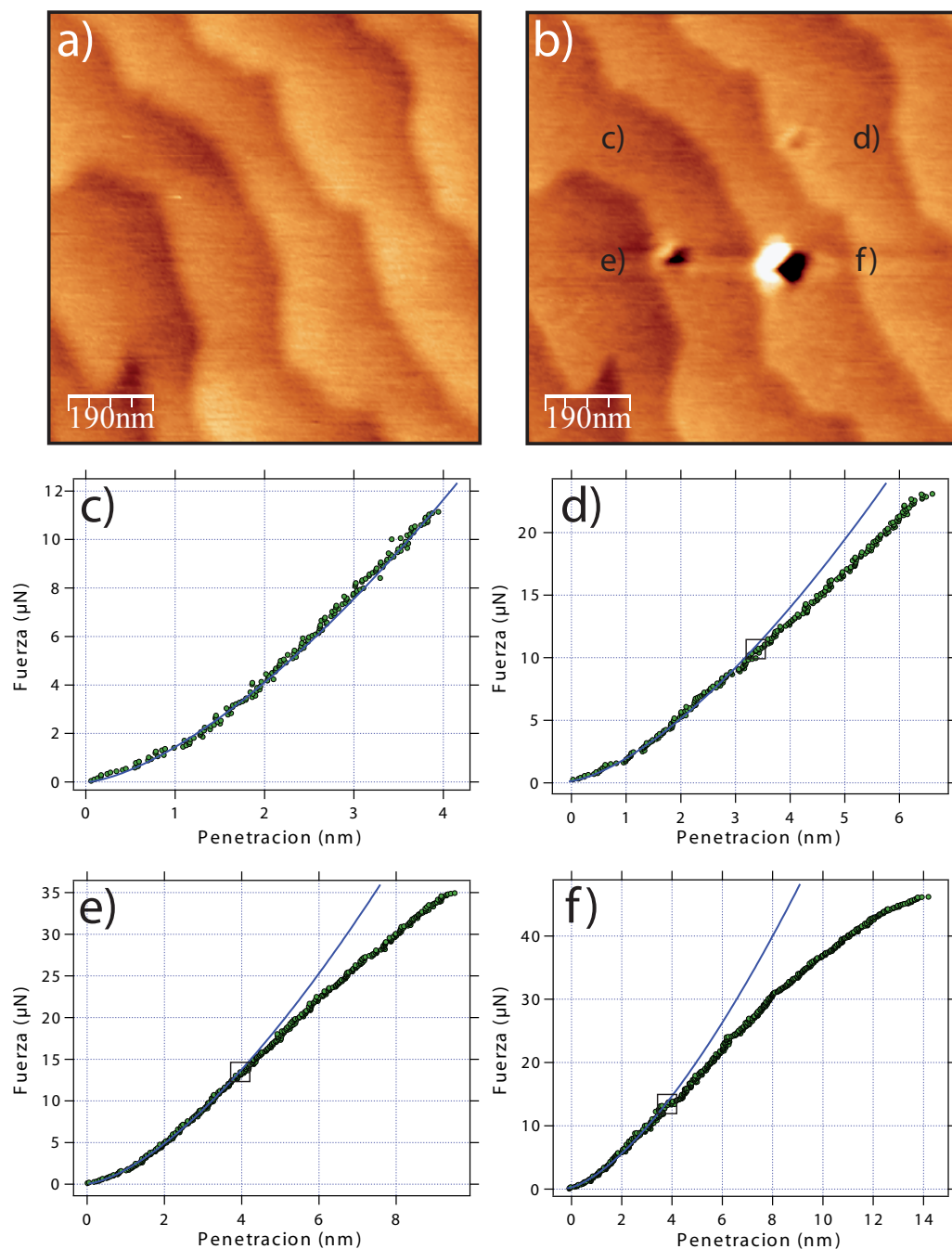


Figura 5.12: Imágenes de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ antes de indantar (a) y después de indantar (b). Se han realizado 4 indentaciones (paneles (c), (d), (e) y (f)) de fuerza máxima creciente. Las líneas azules continuas corresponden a los ajustes de los datos experimentales al modelo de Hertz. Los límites elásticos están marcados con recuadros negros en las curvas de fuerza. Se puede observar en la imagen (b) cómo la indentación a la que le corresponde la curva de fuerza (c) no deja huella y no se observa desviación del régimen elástico.

estos valores son también consistentes con el valor medio del módulo elástico del TiO₂ isotrópico E=287 GPa calculado a partir de la fórmula de Reuss-Voigt [44].

Límite elástico

A partir de un valor de la penetración en torno a 2.5 nm, la curva experimental en la figura 5.11 se desvía del comportamiento elástico. Éste es el límite elástico de la superficie de TiO₂ y se identifica con un recuadro negro.

La desviación del comportamiento elástico de las curvas de fuerza se realiza de manera discontinua al igual que ocurre en el caso de los metales [5, 6, 41]. Las discontinuidades en las curvas de fuerza de los metales se asocian a la nucleación de lazos de dislocación. Este tipo de discontinuidades se han visto también en haluros de alcalinos y se han asociado igualmente a la actividad de dislocaciones [7, 8]. Dada la similitud de las curvas de fuerza obtenidas al indentar la superficie de TiO₂(110) con las curvas de metales y haluros alcalinos, las discontinuidades presentes en las curvas de fuerza del TiO₂ se identifican también con un estado de plasticidad incipiente.

Después de realizar un estudio estadístico del límite elástico de varias curvas experimentales de fuerza *vs* penetración se han estimado los valores de la fuerza, F_Y , y de la penetración, h_Y :

$$F_Y = 7,6 \pm 2,0 \mu N$$

$$h_Y = 2,8 \pm 0,7 nm$$

Los errores asociados son de 30 % respecto a los valores totales de F_Y y de h_Y . Este valor tan alto de la incertidumbre relativa es debido no sólo a las particularidades locales en cada punto de la muestra sino también a la dispersión de los datos intrínseca a la medida [38].

Tensión normal media

El valor de la tensión normal media, p , se define como el valor de la fuerza normal a la superficie dividida por la proyección del área de contacto entre la punta y la muestra:

$$p = F/\pi a_c^2 \quad (5.1)$$

donde a_c es el radio del área de contacto. En la figura 5.13 se puede ver un esquema de la indentación sobre la superficie de TiO₂ en la que se representan los parámetros definidos.

El valor de a_c no es una magnitud que se pueda medir fácilmente de forma experimental. Aunque se podría tomar el área de la huella en la superficie como medida de a_c se ha de tener

5.3 Indentaciones sobre la superficie plana

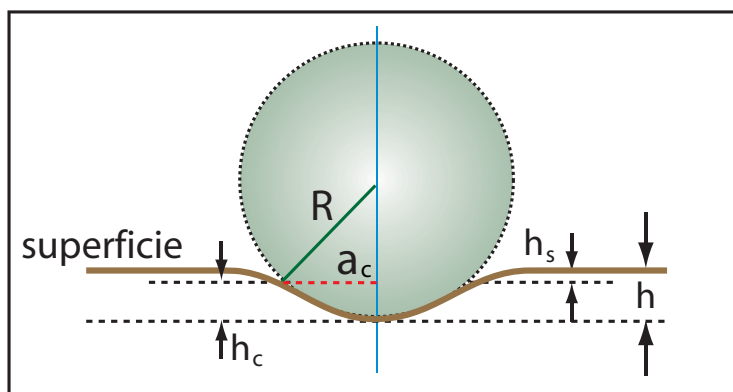


Figura 5.13: Esquema de indentación sobre TiO_2 . En la figura se indican los parámetros esenciales. Véase el texto para los detalles.

en cuenta las posibles fuentes de error. Cuando se retira la punta después de indentar parte de la deformación total se recupera y parte del material desalojado puede rellenar una parte del volumen de la huella. Además el radio de la punta limita la resolución lateral de las imágenes. De esta manera podría ocurrir que la huella aparente ser más pequeña en la imagen de lo que haya sido durante la indentación y se subestime el valor de a_c .

Debido a esta gran incertidumbre intrínseca en la medida de a_c , se expresa en función de otros parámetros accesibles experimentalmente. La penetración total, h , se puede escribir como la suma de la penetración de contacto, h_c , más la deformación de la superficie en el punto de contacto, h_s : $h = h_c + h_s$.

Para un indentador esférico, figura 5.13, el radio del área de contacto, a_c , se obtiene en función de la penetración de contacto, h_c , como:

$$a_c^2 = 2Rh_c - h_c^2 \quad (5.2)$$

Teniendo en cuenta que en el límite elástico los valores de la penetración son ~ 3 nm y el radio del indentador son $R \approx 45 \pm 5$ nm, se puede realizar la aproximación de que la penetración es pequeña comparada con el radio del indentador, $R \gg h_c$. De esta manera, la expresión 5.2 para el radio de contacto se reduce a:

$$a_c^2 \approx 2Rh_c. \quad (5.3)$$

Por otro lado, a partir de la teoría de elasticidad de Hertz [42], se puede relacionar la deformación de la superficie en el punto de contacto con la penetración total según:

$$h_s = h/2 \quad (5.4)$$

Con las expresiones anteriores, se puede expresar el valor de la tensión normal como:

$$p \approx \frac{F}{\pi R h} \quad (5.5)$$

Finalmente, a partir de la ecuación 5.5 y de los valores experimentales de F_Y y h_Y se determina la tensión normal en el límite elástico, p_Y :

$$p_Y = 19,2 \pm 4 \text{ GPa}$$

Este valor para la tensión normal en el límite elástico concuerda con el valor determinado por otros autores con indentadores de un tamaño similar [10].

5.3 Indentaciones sobre la superficie plana

Tensión de cizalla

La magnitud física que más información aporta es el valor máximo de la tensión de cizalla resuelta, τ . Como se explica en el apéndice C, para un medio continuo este valor se puede obtener a partir de la tensión normal en el límite elástico, mediante la ecuación siguiente [42]:

$$\tau = 0,48p \quad (5.6)$$

Por lo tanto, aplicando el valor de los datos experimentales, el valor de la tensión máxima de cizalla resuelta es:

$$\tau_Y = 9,2 \pm 2,0 GPa$$

5.3.4. Deformación plástica

Superado el límite elástico, h_Y , se ha identificado una región intermedia de penetraciones en la curva de fuerza *vs* penetración, en el rango $2.5 < h < 11$ nm, a la que se ha denominado región de transición. El final de esta región lo marca un cambio de pendiente en la curva de fuerza. En la figura 5.10 esta región intermedia se ha marcado con un recuadro amarillo. Al contrario que ocurre cuando se aplican fuerzas dentro del régimen elástico, al indentar dentro de este rango sí que se observan huellas sobre la superficie (figura 5.12 (b)). Esta irreversibilidad implica que esta región de la curva corresponde con los primeros estadios de la plasticidad.

Para valores por encima de los correspondientes al régimen de transición, aparece en las curvas de fuerza una región en la que la relación entre fuerza y penetración es aproximadamente lineal. Esta región se ha señalado en la figura 5.10 con un rectángulo gris y queda comprendida dentro del rango de penetración $11 < h < 40$ nm.

En esta región, se cumple la relación lineal:

$$F = \alpha h + F_0 \quad (5.7)$$

El valor de la pendiente de la región lineal obtenido a partir de un estudio estadístico de varias curvas experimentales es:

$$\alpha = 1,1 \pm 0,1 \mu N nm^{-1}$$

Para las indentaciones realizadas dentro de este rango de fuerzas, también se observan huellas permanentes en la superficie. Estas huellas no aparentan ser diferentes a las huellas dejadas al indentar dentro del régimen de transición. Se observa que el material desalojado en torno a la huella no se distribuye a lo largo de direcciones preferenciales. Al contrario que ocurre con

el caso del oro (ver véase por ejemplo la figura 4.6 b)) para las indentaciones realizadas sobre TiO₂(110) plano no se distinguen dislocaciones individuales o terrazas creadas al indentar. Esto es posiblemente debido a que la resolución lateral en este caso es menor.

Dureza superficial

Se define la dureza, H , como el cociente de la fuerza externa aplicada con la proyección del área de contacto:

$$H = F/\pi a_c^2 \quad (5.8)$$

El hecho de que la pendiente de la curva de fuerza *vs* penetración sea constante (recuadro gris en la figura 5.10) implica que la dureza es constante en esta región.

Para realizar una estimación del valor de la dureza de la muestra a partir de las nanoindentaciones, hay que encontrar una expresión para la misma en función de los parámetros que se han medido. Como ya se ha mencionado, se considera que la punta de diamante en escala de nanómetros se puede aproximar a una esfera de radio $R = 45 \pm 5$ nm.

En esta región se ha de diferenciar la contribución debida a la deformación elástica, h_s , de la deformación total en la región plástica, h (observar figura 5.13). Del análisis de Oliver y Pharr [45] esta componente se puede expresar como: $h_s = \varepsilon F/S$, donde ε depende de la geometría del indentador (por ejemplo, $\varepsilon=0.75$ para un paraboloide que es el caso general de la esfera) y S es la rigidez a la carga máxima. Según el análisis de Oliver y Pharr, S se mide a partir de la pendiente en el punto de carga máxima en la curva de descarga [45]. A partir de 5.2 y de la expresión de h_s de Oliver y Pharr, se obtiene:

$$H = \frac{F}{2\pi R(h - \varepsilon F/S)} \quad (5.9)$$

La expresión de S [45] es $S = 2E^*(A/\pi)^{1/2}$, en donde A es la sección del círculo de contacto: $A = 2\pi R h_c$. Para grandes penetraciones el segundo término en el denominador de la ecuación 5.9, $\varepsilon F/S$, se puede despreciar, quedando una expresión para la fuerza en función de la penetración, h :

$$F \approx 2\pi R H h \quad (5.10)$$

Como ya se ha indicado, en la región de fuerzas en la que se está trabajando (recuadro gris de la figura 5.10) se cumple la relación lineal dada por la ecuación 5.7. Por tanto, la dureza H es constante.

Despejando la dureza en la expresión 5.10 y sustituyendo la relación lineal de la fuerza con la penetración 5.7, se obtiene una expresión del tipo:

$$H = \frac{F_0}{2\pi R h} + \frac{\alpha}{2\pi R} \equiv \frac{C}{h} + H_0 \quad (5.11)$$

5.3 Indentaciones sobre la superficie plana

Identificando el término H_0 , resulta:

$$H_0 = \frac{\alpha}{2\pi R} \quad (5.12)$$

Con los valores de la pendiente, $\alpha = 1.1 \pm 0.1 \mu\text{N nm}^{-1}$ (calculada a partir de varias curvas y representada en la curva de fuerza de la figura 5.10 con un recuadro gris) y del radio del indentador, se ha estimado un valor de la dureza superficial para las nanoindentaciones:

$$H_0 = 3,9 \pm 0,8 \text{ GPa}$$

De esta manera es posible determinar el valor de la dureza superficial a partir de medidas experimentales.

Efecto del tamaño de la indentación

En la expresión 5.11, se manifiesta la dependencia inversamente proporcional de la dureza con el valor de la penetración a través del término C/h . Cuando la penetración aumenta, el valor de la dureza disminuye. Esto se puede entender a partir del efecto del tamaño de la indentación (*indentation size effect, ISE*). El ISE consiste en la dependencia de la dureza del material con la carga máxima aplicada durante el ensayo. La dureza aumenta según disminuye el tamaño de la indentación. Existe cierta controversia sobre el origen de este fenómeno, especialmente en el caso de los óxidos. Los fenómenos físicos propuestos como causa del ISE son la recuperación elástica al indentar, el endurecimiento por deformación plástica al indentar [46] o el bloqueo de las dislocaciones en la superficie [47]. También se ha propuesto como causa la incertidumbre de los aparatos de medida en las magnitudes experimentalmente medidas, como es el tamaño de la indentación [48–51]. Sin embargo la explicación más aceptada para explicar este fenómeno es que para indentaciones de tamaño sub-micrométrico el gradiente en la tensión es elevado, por lo que tiene lugar la formación de dislocaciones geoméricamente necesarias que endurecen el material [52, 53].

Dureza del volumen y dureza superficial

Para el análisis de la plasticidad incipiente, se puede definir una magnitud física denominada *volumen efectivo* como el volumen que se explora cuando se realiza una indentación. Éste, es el volumen por debajo de la superficie que sufre los efectos provocados por la indentación al aplicar una fuerza. Depende del radio del indentador y de la fuerza aplicada y de las propiedades del material explorado.

Existen valores en la literatura para la dureza del TiO_2 obtenidos a partir de microindentaciones [43, 54–56]. Los valores de las penetraciones en estos casos (micrómetros) son varios

órdenes de magnitud superiores a los de este trabajo (nanoindentaciones). En el caso de las nanoindentaciones, el volumen efectivo es del orden de $(10 \times 10 \times 10) \text{ nm}^3$ y en el caso de las microindentaciones el volumen efectivo es del orden $(10 \times 10 \times 10) \mu\text{m}^3$.

Mediante las microindentaciones se exploran volúmenes micrométricos dentro del material, por lo que se obtienen medidas de la dureza del volumen, H_B . En las nanoindentaciones realizadas en este trabajo, las penetraciones son de decenas de nanómetros, cercanos a la superficie. La dureza en este caso se denomina H_0 y es la que se determinó en el apartado 5.3.4.

En las nanoindentaciones se exploran volúmenes con una profundidad de penetración nanométrica, cercana a la superficie. A lo largo del trabajo desarrollado en esta tesis doctoral se han realizado siempre nanoindentaciones. Las penetraciones alcanzadas son siempre de orden nanométrico por lo que el estudio de las propiedades mecánicas realizado está muy influenciado con la respuesta de la superficie a la aplicación de la fuerza externa.

La estimación de la dureza del TiO_2 de las microindentaciones de la literatura es de $H_B = 13 \text{ GPa}$ [43], que es un factor tres veces mayor que la dureza estimada en este trabajo mediante nanoindentación, $H_0 = 3.9 \pm 0.8 \text{ GPa}$. La dureza superficial del TiO_2 obtenida es un orden de magnitud menor que la dureza volúmica encontrada en la literatura.

Indentación con una punta piramidal

Dado que con las microindentaciones se exploran penetraciones del orden de micrómetros, la información que aportan corresponde a las propiedades físicas del volumen o material masivo. Por otro lado, en las microindentaciones, no es habitual que se resuelva la región elástica. El indentador usado suele ser de tipo Berkovich piramidal, diferente a la geometría esférica utilizada en este trabajo. En el caso de que la punta sea piramidal la dependencia entre a_c y h es lineal y no cuadrática como es el caso de este trabajo.

Si se considera la punta como un cono de semiángulo θ , la relación entre a_c y h es: $a_c = \tan\theta h$. En la figura 5.14 se observa un esquema con los parámetros para el caso de una indentación realizada con un indentador cónico. La ecuación para el valor de la fuerza sería entonces:

$$F = (\tan\theta)^2 \pi H h^2 \quad (5.13)$$

En este caso la dependencia de la fuerza con la penetración es cuadrática. Esto coincide con la dependencia experimental encontrada por algunos autores a partir de estudios de microindentaciones [54, 56, 57].

5.3 Indentaciones sobre la superficie plana

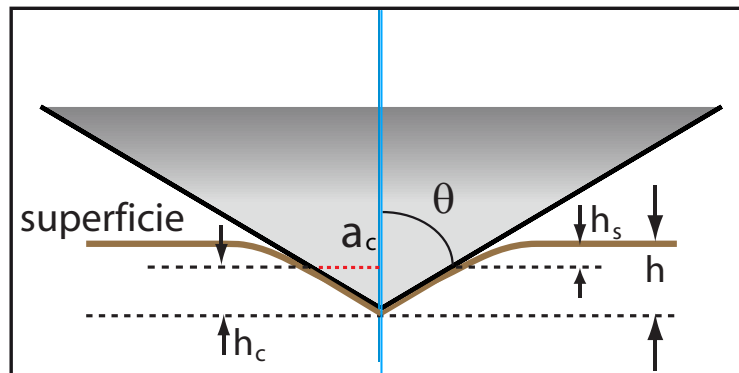


Figura 5.14: Esquema de indentación realizado con un indentador cónico de semiángulo θ .

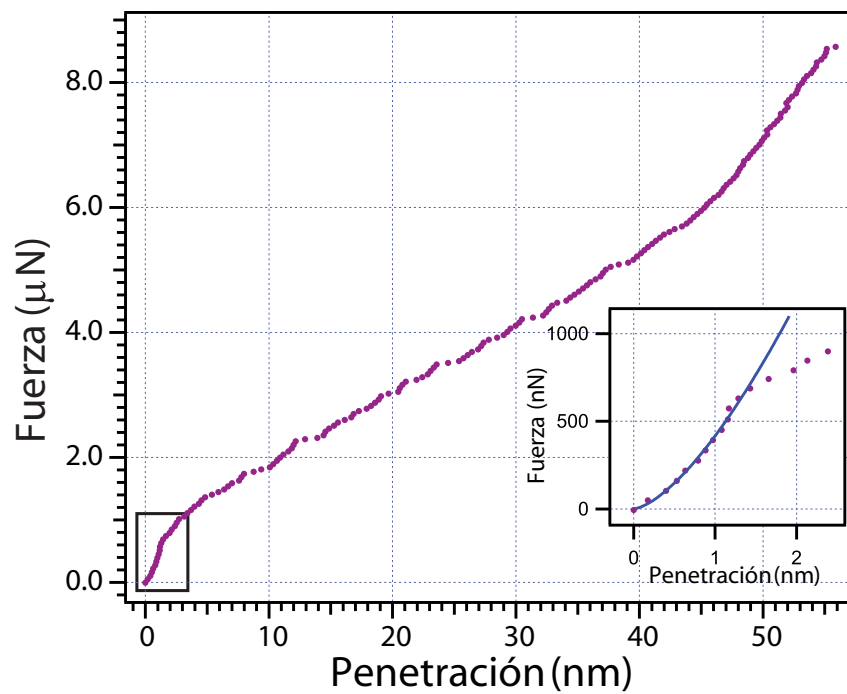


Figura 5.15: Curva de fuerza *vs* penetración de nanoindentación sobre la superficie de Au(100).

5.3.5. Magnitudes del Au(100)

Para obtener una idea del comportamiento de la dureza de los óxidos, se ha comparado con los valores de la dureza obtenidos para un monocristal de Au(100). En la figura 5.15 se puede observar la curva correspondiente a una nanoindentación realizada sobre Au(100) así como la ampliación de la región elástica. Las condiciones experimentales son similares a las existentes cuando se realizaron los experimentos sobre el TiO₂(110). Como ya se discutió en el capítulo 4 en las curvas de fuerza realizadas sobre el oro se obtiene una zona elástica y otra plástica separadas por la presencia de discontinuidades abruptas. El valor de la tensión normal en el límite elástico para el Au(100), p_Y^{Au} , se ha estimado en:

$$p_Y^{Au} = 5,4 \pm 0,5 GPa$$

De manera que el valor máximo de la tensión de cizalla resuelta, calculado a partir de la ecuación 5.6, es:

$$\tau_Y^{Au} = 2,59 \pm 0,24 GPa$$

En las curvas de fuerza del Au(100) se observa también una región entre $5 < h < 43$ nm en la que la fuerza es proporcional a la penetración, $F = \alpha h + F_0$. En este material la pendiente de la curva es $\alpha = 0.11 \pm 0.01 \mu N/nm$.

Siguiendo el mismo procedimiento que el descrito para el TiO₂, de la ecuación 5.12 se puede calcular el valor de H_0 para el Au(100):

$$H_0^{Au} = 0,4 \pm 0,1 GPa$$

Este valor concuerda con los valores encontrados en la literatura para experimentos de nanoindentación realizados por otros autores [4, 58, 59].

Cuando las penetraciones superan los ~ 43 nm, se observa cómo la pendiente en la curva de fuerza aumenta drásticamente, doblando su valor. En este caso el valor de la penetración es comparable al radio del indentador. El cambio de pendiente es una consecuencia de que la aproximación consistente en considerar la punta del indentador como una esfera, deja de ser válida.

Los valores de la dureza para el oro encontrados en la literatura se han obtenido a partir de experimentos de microindentación, es decir, a grandes penetraciones, por lo que son medidas de la dureza volúmica, H_B . Dicho valor está en el rango $H_B^{Au} = 0.30 \pm 0.05$ GPa [4, 60].

En el caso del Au(100) los valores de H_B y de H_0 son muy próximos. Por lo tanto, se puede afirmar que los mecanismos de deformación al explorar volúmenes de tamaño micrométrico en el material masivo y volúmenes nanométricos cercanos a la superficie, son similares.

5.3 Indentaciones sobre la superficie plana

	p_Y (GPa)	H_0 (GPa)	H_B (GPa)
TiO ₂ (110)	20	3.9	13
Au(100)	5.4	0.8	0.3

Tabla 5.2: Estimación de la dureza para TiO₂ y Au: tensión de cizalla resuelta en el límite elástico, p_Y ; dureza superficial calculada de las nanoindentaciones, H_0 ; dureza volúmica determinada en las microindentaciones, H_B .

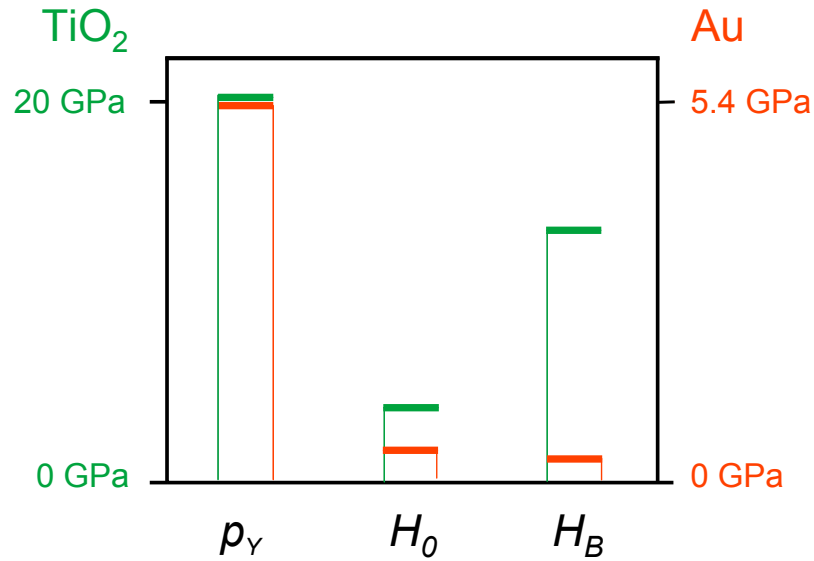


Figura 5.16: Representación de los valores de tres magnitudes que se emplean para estimar la dureza de un material en distintas escalas para el TiO₂(110) (verde) y para el Au(100) (naranja): Tensión normal en el límite elástico, p_Y ; Dureza superficial obtenida a partir de nanoindentaciones, H_0 ; Dureza volúmica obtenida a partir de microindentaciones, H_B .

5.3.6. Comparación de las durezas del TiO₂(110) y Au(100)

En la tabla 5.3.6 se recogen los valores para el TiO₂(110) y el Au(100) de la tensión normal, p_Y , en el límite elástico y de la dureza superficial, H_0 , obtenidos mediante nanoindentación en este trabajo. También se recogen los valores de la dureza, H_B , obtenidos mediante la realización de microindentaciones según la literatura. Estos tres parámetros darán una idea de la estimación de la dureza del TiO₂(110) y del Au(100) en las distintas escalas de penetración. Estos valores se representan en la figura 5.16.

5.3.7. Discusión de los mecanismos de deformación

En función de los distintos valores de la tensión normal de cizalla en el límite elástico y las durezas superficial y volúmica, a continuación se discuten los distintos mecanismos de deformación. Esto se realiza a través de una comparación con los correspondientes valores del oro. Como se ha visto, los mecanismos de deformación del material dependen del valor del volumen efectivo que se explore.

Mecanismo de deformación en el límite elástico.

En los libros de Física de Materiales, como por ejemplo en el libro de Kittel [61], se puede encontrar una expresión simple que estima el valor de la tensión de cizalla para un cristal ideal (libre de defectos), τ^{th} :

$$\tau^{th} = \mu/2\pi \quad (5.14)$$

En esta ecuación, μ es el módulo de cizalla del material. La expresión de τ^{th} se deduce considerando el deslizamiento de un plano sobre otro en un cristal ideal.

El valor de la tensión de cizalla para un cristal ideal de oro considerando $\mu_{Au}^{bulk} \approx 27$ GPa, es: $\tau_{Au}^{th} \approx 4.3$ GPa. El cociente $\tau_Y/\tau^{th} \approx 0.6$. Los valores de τ_Y y τ^{th} son aproximadamente del mismo orden. Se ha propuesto en trabajos anteriores para los metales [5,6] e incluso para el MgO [54], que el límite elástico se alcanza cuando el valor de la tensión de cizalla alcanza el valor la tensión crítica de cizalla resuelta para un cristal ideal. Es decir, que la deformación plástica es debida a un movimiento de deslizamiento de un plano ideal sobre otro. Este deslizamiento es un lazo de dislocación que da lugar al comienzo de la deformación plástica.

En el caso del TiO₂ en la fase de rutilo el valor del módulo de cizalla es $\mu = 90$ GPa. Por tanto $\tau_{TiO_2}^{th} \approx 14.3$ GPa. La relación entre este valor tabulado y la tensión de cizalla en el límite elástico es $\tau_Y/\tau^{th} \approx 0.6$. Los valores de τ_Y y de τ^{th} para el TiO₂(110) son aproximadamente del mismo orden.

El valor del cociente $\tau_Y^{TiO_2}/\tau_Y^{Au} \approx 3,7$ es aproximadamente igual que el cociente $\mu^{TiO_2}/\mu^{Au} \approx 3,3$. La tensión necesaria para crear dislocaciones en un cristal ideal escala con μ . El hecho de que el cociente $\tau_Y^{TiO_2}/\tau_Y^{Au}$ sea un valor similar al cociente μ^{TiO_2}/μ^{Au} , indica que el origen de la plasticidad en el límite elástico para el TiO₂ y para el Au es análogo. Es decir, el mecanismo de la deformación en el límite elástico, tanto para el oro como para el TiO₂, se debe a la creación de dislocaciones en un volumen ideal de tamaño nanométrico como consecuencia de la fuerza aplicada en la nanoindentación. Este mecanismo se ha propuesto anteriormente no sólo en metales, si no también en otros materiales cerámicos e iónicos como son el MgO, GaAs y KBr [8,54].

5.3 Indentaciones sobre la superficie plana

Cuando se indenta la superficie con un indentador de radio nanométrico, a una profundidad de unos pocos nanómetros -nanoindentación-, el volumen explorado es muy pequeño y puede considerarse que, en general, no contiene dislocaciones preexistentes. En este caso el volumen explorado se considera un cristal ideal, libre de dislocaciones preexistentes. A medida que la fuerza aplicada aumenta, aumenta la presión media. En el momento en que la tensión de cizalla resuelta alcanza cierto valor, del orden de τ_Y , el cristal cede y se generan lazos de dislocaciones. Este mecanismo así descrito es análogo a deslizar un plano sobre otro en un cristal ideal. Es por ello por lo que la estimación $\tau_Y \approx \tau_{th}$ es correcta. En este caso, la deformación del material viene dado por la nucleación de dislocaciones y no por el deslizamiento de las preexistentes.

Deformación en nanoindentaciones

Debido a la similitud de la región de plasticidad incipiente de la curva de fuerza con la misma región en la curva de fuerza en el caso de los metales, parece razonable proponer un mecanismo similar para la deformación plástica incipiente en el caso de los óxidos.

Tomando la tensión normal en el límite elástico como parámetro de referencia, se pueden comparar los valores del límite elástico con la dureza, H_0 , definida para la nanoindentación definiendo el parámetro r :

$$r = p_Y / H_0$$

Estos valores son muy similares tanto para el oro como para el TiO_2 : $r_{Au} = 6.7$ y $r_{\text{TiO}_2} = 5.1$.

En estos valores se observa una reducción considerable del valor de la dureza H_0 respecto al valor de la tensión normal en el límite elástico, p_Y . Resulta mucho menos costoso energéticamente deformar el material cuando ya existen dislocaciones en el volumen, que crearlas en un volumen de cristal libre de defectos.

En el caso de los metales una vez que ya existen dislocaciones en un volumen dado, existen fuentes de dislocaciones tipo Frank-Read y/o de otros tipos que reducen la energía necesaria para crear dislocaciones y moverlas a lo largo del metal. Éste es el mecanismo de deformación que se propone en este régimen en el caso del oro. Una vez que han nucleado los primeros lazos de dislocación, superado el límite elástico, el proceso de deformación está gobernado por la emisión de dislocaciones a partir de la operación de una fuente de dislocaciones de baja energía de activación [4, 62, 63].

Dada la similitud en los valores del parámetro r tanto para el oro como para el dióxido de titanio, para el óxido se puede proponer un mecanismo de deformación similar en el TiO_2 que en el caso del oro. Superado el límite elástico, en la región plástica, (región de transición y

	$r = p_Y/H_0$	$q = H_0/H_B$
TiO ₂ (110)	5.1	0.3
Au(100)	6.7	2

Tabla 5.3: Comparación de la dureza superficial para TiO₂ y Au con el límite elástico, r , rango de nanoindentaciones, y con la dureza volúmica, q , rango de microindentaciones.

región en la que $F \propto h$), la deformación del material es debida a la creación de dislocaciones por fuentes de baja barrera de energía. Como ejemplo de este tipo de fuentes está la de Frank-Read o similares [62]. Este mecanismo de creación de dislocaciones, da lugar a lazos de dislocación como consecuencia del movimiento de las dislocaciones presentes. Es mucho menos costoso energéticamente mover una dislocación ya existente que crear una dislocación por el deslizamiento de un plano sobre otro, como es el caso en el límite elástico. Por tanto parece razonable que el origen de un valor de la dureza tan reducido en este régimen de plasticidad sea una fuente de dislocaciones de tipo Frank-Read.

Deformación en microindentaciones

En el caso de la microindentación, el volumen efectivo es de tamaño micrométrico, por lo que ya existen dislocaciones contenidas en este volumen, además de las que se han nucleado en los primeros estadios de la microindentación.

Si se toma como parámetro de normalización el valor de la dureza en el volumen, se puede definir un parámetro q como el cociente de la dureza de superficie respecto a la dureza del volumen:

$$q = H_0/H_B$$

Se obtienen valores para el Au y para el TiO₂ de $q_{Au} \approx 2.7$ y de $q_{TiO_2} \approx 0.3$ respectivamente. La dureza superficial del TiO₂ es la tercera parte de la dureza volúmica, cuando en el caso del Au la dureza superficial es aproximadamente el triple de la dureza volúmica.

Para el caso de los metales, a medida que el indentador progresa en el material abarcando volúmenes efectivos mayores, la densidad de dislocaciones aumenta. Los mecanismos de endurecimiento del material a esta escala son debidos a la interacción de una mezcla de dislocaciones preexistentes y geométricamente necesarias que aparecen a medida que el material se deforma. La interacción entre dislocaciones está relacionada con la densidad de dislocaciones según el modelo propuesto por Taylor [64]. Como es bien conocido, este tipo de mecanismo resulta en un valor de la dureza, H_B , inferior a la dureza dada por el mecanismo de creación de lazos de

5.3 Indentaciones sobre la superficie plana

dislocaciones a partir de fuentes de baja barrera de activación [62, 64]. Por ello se esperan valores de $q = H_0/H_B \gg 1$. Este es el caso del Au(100) en el que $q_{Au} \approx 2.7$.

Sin embargo en el caso del TiO_2 esto no se cumple ya que $q_{\text{TiO}_2} \approx 0.3$. Comparadas con las respectivas durezas de volumen, la dureza en la superficie del TiO_2 es mucho menor que la del Au ya que la dureza de volumen del TiO_2 es dos órdenes de magnitud superior a la del oro.

A grandes penetraciones, las dislocaciones en el óxido están ancladas y las tensiones aplicadas al indentar no son lo suficientemente elevadas como para hacerlas deslizar. A medida que se crean dislocaciones de la fuente de barrera reducida, éstas interaccionan con las dislocaciones preexistentes o incluso con las otras dislocaciones creadas, creando anclajes que las inmovilizan e impiden el deslizamiento [13]. Un ejemplo de este tipo de anclaje que inmoviliza las dislocaciones aumentando la dureza es el de Lomer-Cottrell [62]. La existencia de dos tipos de iones con polaridad opuesta hace que el deslizamiento de dislocaciones se inhiba. Es probable que esta interacción de iones y el anclaje y deslizamiento de las dislocaciones en el cristal con iones de distinta valencia y polaridad, sea la responsable de que los óxidos sean materiales frágiles. Esto no ocurre en el caso de las nanoindentaciones ya que el reducido volumen influenciado por las tensiones aplicadas está inicialmente libre de dislocaciones.

5.3.8. Discusión de los mecanismos de deformación

El mecanismo que se propone en la deformación incipiente del TiO_2 es el siguiente: al realizar una nanoindentación sobre la superficie plana, la fuerza aplicada aumenta progresivamente en un volumen nanométrico libre de defectos. La presión media aumenta hasta el momento en el que la tensión de cizalla resuelta alcanza un valor del orden de $\sim \tau_Y$. En este momento el cristal cede, liberándose parte de la tensión mediante la generación de lazos de dislocaciones. Una vez que se han creado dislocaciones, se activan fuentes de dislocaciones de baja barrera de activación, razón por la cual el valor de la dureza superficial es reducido. Cuando el tamaño de la indentación pasa a ser de tamaño micrométrico, el mecanismo que gobierna la deformación del material es la interacción de dislocaciones entre ellas y con defectos puntuales [13]. En el caso del óxido es posible las dislocaciones se anclen debido a la interacción con otros defectos y a la existencia de dos tipos de iones en el cristal. Como consecuencia las dislocaciones se inmovilizan resultando en un valor elevado de la dureza volúmica.

En el caso de los metales, la interacción entre dislocaciones no provoca que éstas se inmovilicen por lo que no se encuentra un endurecimiento significativo del material en la escala de volúmenes micrométricos. El deslizamiento de las dislocaciones da lugar a un valor reducido de la dureza volúmica, H_B , similar a la dureza medida para la deformación de volúmenes

nanométricos, H_0 . Sin embargo en el caso de los óxidos, el anclamiento de las dislocaciones a escala micrométrica hace que el valor de la dureza volúmica aumente dos órdenes de magnitud respecto de la dureza superficial.

Los experimentos realizados en el capítulo 4 apuntan en la misma dirección. El bombardeo iónico sobre una superficie de Au introduce dos efectos que podrían influir en las propiedades mecánicas del metal: por un lado se introduce una corrugación superficial y por otro se insertan defectos puntuales por debajo de la superficie. En el caso del oro, el efecto de la corrugación prevalece sobre el efecto de endurecimiento. Como consecuencia del bombardeo, se reduce el valor del límite elástico del oro. La reducción en el límite elástico es debida a que las rugosidades superficiales actúan como centros de nucleación de las dislocaciones en el régimen de plasticidad incipiente. Se podría esperar que las dislocaciones interaccionasen con los defectos puntuales o con otras dislocaciones quedando inmovilizadas. Sin embargo, éste no es el caso. El efecto de reblandecimiento que introduce la corrugación prevalece sobre el efecto de endurecimiento de interacción entre dislocaciones para el oro.

Por el contrario, para el caso de los óxidos es diferente. Richter *et al.* han estudiado en un trabajo reciente las propiedades mecánicas de TiO_2 bombardeado [9]. El estudio se ha realizado de forma teórica y experimental. En este estudio, los autores encuentran que el efecto del bombardeo endurece el óxido, al contrario de lo que ocurre en el caso del oro, en el que el bombardeo reduce el límite elástico. Este resultado es consistente con los resultados encontrados en este trabajo. Para indentaciones de tamaño micrométrico, la dureza volúmica del TiO_2 aumenta dos órdenes de magnitud respecto a la dureza superficial, al contrario de lo que ocurre en el caso del oro, en el que los valores de las durezas volúmica y superficial son muy similares. En el caso del óxido la interacción de las dislocaciones a escala micrométrica, endurece el óxido. Las dislocaciones en el óxido interaccionan entre ellas y con defectos puntuales, de tal manera que se anclan y quedan inmovilizadas. En el caso del oro este efecto no se observa. A la misma escala, las dislocaciones no se anclan al interaccionar entre ellas. Éstas deslizan sin quedar bloqueadas. El mecanismo que gobierna la deformación del oro a escala micrométrica, es el deslizamiento de las dislocaciones.

El bombardeo introduce dos efectos: por un lado induce una corrugación superficial, y por otro introduce defectos sub-superficiales. En el caso del óxido, el bombardeo endurece el material como consecuencia de la interacción de las dislocaciones con los defectos sub-superficiales. Al contrario de lo que ocurre en el caso de los metales, en los óxidos la presencia de defectos sub-superficiales prevalece sobre el efecto de la corrugación superficial.

5.4. Conclusiones

Se han obtenido las curvas de fuerza *vs* penetración sobre la superficie plana de $\text{TiO}_2(110)$ de la fase rutilo mediante nanoindentación realizada con la punta del AFM. En estas curvas, se han identificado dos regiones: una región de comportamiento elástico y otra de comportamiento plástico.

La región elástica ajusta al modelo propuesto por Hertz permitiendo cuantificar el valor del módulo de Young para el material. Al indentar en esta región, no se observa huella.

La región plástica de la curva de fuerza *vs* penetración presenta discontinuidades que se han relacionado con la nucleación de dislocaciones.

Se ha determinado el valor del límite elástico y, a partir de éste, se ha obtenido el valor de la tensión de cizalla máxima resuelta. Ésta resulta ser del orden de la tensión de cizalla necesaria para deslizar un plano sobre otro en el cristal ideal.

En la zona plástica de las curvas de fuerza se ha identificado una región de dureza constante, denominada dureza superficial, H_0 , relacionada con la deformación nanométrica.

El valor de H_0 es inusualmente *reducido* en comparación al del oro y al comparar ambos con los respectivos valores de la dureza volúmica, H_B , obtenidos al realizar indentaciones con indentadores de tamaño micrométrico (obtenidos de la literatura): $H_0(\text{TiO}_2) \approx 1/3 H_B(\text{TiO}_2)$, mientras que $H_0(\text{Au}) \approx 2 H_B(\text{Au})$. En la escala micrométrica las dislocaciones están bloqueadas debido a la complejidad estructural y química del óxido, como por ejemplo, la existencia de dos tipos de iones de polaridad opuesta que componen el material. Esto resulta en el elevado valor de H_B de la literatura.

El reducido valor de la dureza superficial H_0 se propone un mecanismo de deformación para el TiO_2 mediante la creación de lazos de dislocación a partir de fuentes de barrera reducida.

Referencias

- [1] A. Fujishima and K. Honda.
Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.
Nature, 238:37, 1972.
- [2] V. E. Henrich, G. Dresselhaus, and H. J. Zeiger.
Observation of two-dimensional phases associated with defect states on the surface of TiO_2 .
Phys. Rev. Lett., 36(22):1335–1339, May 1976.

- [3] W. J. Lo, Y. W. Chung, and G. A. Somorjai.
Atomistic mechanisms governing elastic limit and incipient plasticity in crystals.
Surface Science, 71:199, 1978.
- [4] S. G. Corcoran, R. J. Colton, E. T. Lillodden, and W. W. Gerberich.
Anomalous plastic deformation at surfaces: Nanoindentation of gold single crystals.
Phys. Rev. B, 55:R16057, 1997.
- [5] J. D. Kiely and J. E. Houston.
Nanomechanical properties of $\text{Au}(111)$, (001) , and (110) surfaces.
Phys. Rev. B, 57:12588, 1998.
- [6] A. Asenjo, M. Jafaar, E. Carrasco, and J. M. Rojo.
Dislocation mechanisms in the first stage of plasticity of nanoindented $\text{Au}(111)$ surfaces.
Phys. Rev. B, 73:075431, 2006.
- [7] F. M. Terán Arce, G. Andreu Riera, P. Gorostiza, and F. Sanz.
Atomic-layer expulsion in nanoindentations on an ionic single crystal.
Appl. Phys. Lett., 77:839, 2000.
- [8] T. Filleter, S. Maier, and R. Bennewitz.
Atomic-scale yield and dislocation nucleation in KBr .
Phys. Rev. B, 73:155433, 2006.
- [9] A. Richter, I. Gheewala, R. Smith, S. D. Kenny, J. Valdez, and K. Sickafus.
Changes in the mechanical properties of irradiated $\text{MgO}(100)$ crystals investigated by
nanoindentation and computer simulation.
Journal of Nuclear Materials, 382:1764, 2008.
- [10] T. Scholz, J. Muñoz-Saldaña, M. V. Swain, and G. A. Schneider.
Indentation size effect in barium titanate with spherical tipped nanoindenters.
App. Phys. Lett., 88:091908, 2006.
- [11] Y. W. Rhee, H. W. Kim, Y. Deng, and B. R. Lawn.
Brittle fracture versus quasi plasticity in ceramics: A simple predictive index.
J. Am. Ceram. Soc., 84:561, 2001.
- [12] B. R. Lawn, N. P. Padture, H. Cai, and F. Guiberteau.
Making ceramics 'ductile'.
Science, 263:5150, 1994.
- [13] P. Gumbsch, S. Taeri-Baghdarani, D. Brunner, W. Sigle, and M. Ruhle.
Plasticity and an inverse brittle-to-ductile transition in strontium titanate.
Phys. Rev. Lett., 87:085505, 2001.

5.4 Referencias

- [14] H. Onishi and Y. Iwasawa.
Reconstruction of $\text{TiO}_2(110)$ surface: STM study with. atomic-scale resolution.
Surf. Sci., 313:L783, Jan 1994.
- [15] M. Sander and T. Engel.
Atomic level structure of $\text{TiO}_2(110)$ as a function of surface oxygen coverage.
Surf. Sci., 302:L263–L268, 1994.
- [16] Q. Guo, I. Cocks, and E. M. Williams.
Surface structure of (1×2) reconstructed $\text{TiO}_2(110)$ studied using electron stimulated
desorption ion angular distribution.
Phys. Rev. Lett., 77(18):3851–3854, Oct 1996.
- [17] Ulrike Diebold.
The surface science of titanium dioxide.
Surf. Scien. Rep., 48:53–229, 2003.
- [18] U. Diebold, M. Li, O. Dulub, E. L. D. Hebenstreit, and W. Hebenstreit.
The relationship between bulk and surface properties of rutile $\text{TiO}_2(110)$.
Surf. Rev. Lett., 613:5–6, 2000.
- [19] J. H. Schulman and W. D. Compton.
Color Centers in Solids.
Pergamon, Oxford, 1962.
- [20] M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold, A. M. Tyryshkin, M. K. Bowman, G. G. Dunham, and
M. A. Henderson.
The influence of the bulk reduction state on the surface structure and morphology of rutile
 $\text{TiO}_2(110)$ single crystals.
Jour. Phys. Chem. B, 104:4944 – 4950, 2000.
- [21] K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Any, and N. Winograd.
ESCA studies of metal-oxygen surfaces using argon and oxygen ion-bombardment.
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 5:351, 1974.
- [22] C. N. Sayers and N. R. Armstrong.
X-ray photoelectron spectroscopy of TiO_2 and other titanate electrodes and various stan-
dard titanium oxide materials: Surface compositional changes of the TiO_2 electrode
during photoelectrolysis.
Surf. Sci., 77:301–320, 1978.
- [23] S. Storp and R. Holm.
Esca investigations of ion beam effects on surfaces.

- J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 16:183, 1979.
- [24] L. P. Zhang, M. Li, and U. Diebold.
Characterization of Ca impurity segregation on the $\text{TiO}_2(110)$ surface.
Surf. Sci., 412:242, 1998.
- [25] H. Nöremberg and J. H. Harding.
Ordered structures of calcium oxide on $\text{TiO}_2(110)$ studied by STM and atomistic simulation.
Phys. Rev. B, 59:9842, 1999.
- [26] N. R. Armstrong and R. K. Quinn.
Auger and X-ray photoelectron spectroscopic and electrochemical characterization of titanium thin film electrodes.
Surf. Sci., 67:451–468, 1977.
- [27] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, and J. Du.
Chin. Jour. Mat. Res., 14:203–209, 2000.
- [28] J. M. Pan, B. L. Maschoff, U. Diebold, and T. E. Madey.
Interaction of water, oxygen, and hydrogen with $\text{TiO}_2(110)$ surfaces having different defect densities.
J. Vac. Sci. Technol. A, 10:2470–2476, 1992.
- [29] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schafer, and G. Rocker.
Surface defects of $\text{TiO}_2(110)$: A combined XPS, XAES AND ELS study.
Surf. Sci., 139:333–346, 1984.
- [30] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann.
Environmental applications of semiconductor photocatalysis.
Chem. Rev., 95:69–96, 1995.
- [31] D. F. Mitchell, G. I. Sproule, and M. J. Graham.
Sputter reduction of oxides by ion bombardment during auger depth profile analysis.
Surface and Interface Analysis, 15:487 – 497, 1990.
- [32] T. L. Barr.
Modern ESCA.
CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [33] H. Onishi and Y. Iwasawa.
Dynamic visualization of a metal-oxide-surface/gas-phase reaction: Time-resolved observation by scanning tunneling microscopy at 800 K.
Phys. Rev. Lett., 76(5):791–794, Jan 1996.
- [34] V. E. Henrich and P. A. Cox.

5.4 Referencias

- The surface science of metal oxides.*
Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [35] G. S. Rohrer, V. E. Henrich, and D. A. Bonnell.
A scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of the $\text{TiO}_{2-x}(\text{110})$ surface.
Surf. Sci., 278:146–156, 1992.
- [36] P. Stone, R. A. Bennett, and M. Bowker.
Reactive re-oxidation of reduced $\text{TiO}_2(\text{110})$ surfaces demonstrated by high temperature STM movies.
New Journal of Physics, 1:8.1–8.12, 1999.
- [37] J. Tamayo and R. García.
Deformation, contact time and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy.
Langmuir, 12:4430–4435, 1996.
- [38] C. A. Schuh, J. K. Mason, and A. C. Lund.
Quantitative insight into dislocation nucleation from high-temperature nanoindentation experiments.
Nature Mater., 4:617, 2005.
- [39] J. Fraxedas, S. Garcia-Manyes, P. Gorostiza, and F. Sanz.
Nanoindentation: Toward the sensing of atomic interactions.
Proc. Nat. Am. Soc., 99:5228–5232, 2002.
- [40] S. Garcia-Manyes, A. G. Güell, P. Gorostiza, and F. Sanz.
Nanomechanics of silicon surfaces with atomic force microscopy: An insight to the first stages of plastic deformation.
J. Chem. Phys., 123:114711, 2005.
- [41] V. Navarro, O. Rodríguez de la Fuente, A. Mascaraque, and J. M. Rojo.
Uncommon dislocation processes at the incipient plasticity of stepped gold surfaces.
Phys. Rev. Lett., 100:105504, 2008.
- [42] K. L. Johnson.
Contact Mechanics.
Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.
- [43] K. Kurosaki, D. Setoyama, J. Matsunaga, and S. Yamanaka.
Nanoindentation tests for TiO_2 , MgO , and YSZ single crystals.
J. Alloys Comp., 386:261–264, 2005.
- [44] L. Zuo, M. Humbert, and C. Esling.
Elastic properties of polycrystals in the Voigt-Reuss-Hill approximation.

Journal of Applied Crystallography, 25(6):751–755, 1992.

- [45] W. C. Oliver and G. M. Pharr.
Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.
J. Mater. Res., 7:1564–1580, 1992.
- [46] B. W. Mott.
Micro-indentation Hardness testing.
Butterworths Scientific, London, 1956.
- [47] H. O'Neill.
The Hardness of Metals and its measurement.
Sherwood, Cleveland, OH, 1934.
- [48] A. R. G. Brown and E. Ineson.
Experimental survey of low load hardness testing instruments.
J. Iron and steel institute, 169:376–388, 1951.
- [49] I. H. Bücle.
Progress in microindentation hardness testing.
Metall. Rev., 4:49–100, 1959.
- [50] W. Mason, P. F. Johnson, and J. R. Varner.
Importance of load cell sensitivity in determination of the load dependence of hardness in recording microhardness tests.
J. Matter. Sci., 26:6576–6580, 1991.
- [51] W. D. Nix and H. Gao.
Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity.
J. Mech. Phys. Sol., 46:411, 1998.
- [52] M. S. De Guzman, G. Neubauer, P. Flinn, and W. D. Nix.
The role of indentation depth on the measured hardness of materials.
Mater. Res. Symp. Proc., 308:613–618, 1993.
- [53] N. A. Stelmashenko, M. G. Walls, L. M. Brown, and Y. V. Milman.
Microindentations on W and Mo oriented single crystals: An STM study.
Acta Metallurgica et Materialia, 41:2855–2865, 1993.
- [54] J. Woigard, C. Thomas, J. C. Guirard, and V. Audurier.
Study of the mechanical properties of ceramic materials by the nanoindentation technique.
J. Europ. Ceram. Soc., 18:2297–2305, 1998.
- [55] M. J. Mayo, R. W. Siegel, A. Narayanasamy, and W. D. Nix.

5.4 Referencias

- Mechanical properties of nanophase TiO_2 as determined by nanoindentation.
J. Mater. Res., 5:1073, 1990.
- [56] G. Feng and W. D. Nix.
Indentation size effect in MgO .
Scripta Mater., 51:599–603, 2004.
- [57] Z. Peng, J. Gong, and H. Miao.
On the description of indentation size effect in hardness testing for ceramics: analysis of the nanoindentation data.
J. Eur. Ceram. Soc., 24:2193, 2004.
- [58] N. A. Burnham and R. J. Colton.
Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope.
J. Vac. Sci. Technol. A, 7:2906–2913, 1989.
- [59] W. C. Oliver, R. Hutchings, J. B. Pethica, and (editado por P. J. Blau y B. R. Lawn).
Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering.
American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986.
- [60] F. A. McClintock and A. S. Argon.
Mechanical Behavior of Materials.
Addison-Wesley, Boca Raton, 1966.
- [61] Ch. Kittel.
Introduction to Solid State Physics.
John Wiley and sons, New York, 3rd edition, 1971.
- [62] A. H. Cottrell.
Dislocations and Plastic Flow in Crystals.
Clarendon Press, Oxford, UK, 1956.
- [63] J. D. Kiely, K. F. Jarausch, J. E. Houston, and P. E. Russell.
Initial stages of yield in nanoindentation.
J. Mater. Res., 14:2219–2227, 1999.
- [64] J. P. Hirth and J. Lothe.
Theory of dislocations.
McGraw-Hill, New York, 1968.

Capítulo 6

Conclusiones.

En este trabajo se ha mostrado cómo la técnica de nanoindentación realizada con la punta de un AFM permite el estudio de la respuesta mecánica del material ante la aplicación de una fuerza externa a escala nanométrica. El estudio de las propiedades mecánicas se realiza gracias al análisis de curvas de fuerza *vs* penetración y a la caracterización de la superficie después de indentar. El volumen explorado mediante la nanoindentación, $\sim \mu\text{m}^3$, puede considerarse como un cristal ideal ya que la probabilidad de que exista una dislocación preexistente es despreciable.

A lo largo de los diferentes capítulos se observa cómo el papel de la superficie en los estadios de deformación incipiente del material a escala nanométrica, es relevante. La profundidad de penetración respecto a la superficie es de unos pocos nanómetros por lo que las propiedades mecánicas en este rango están condicionadas por la influencia que la superficie ejerce sobre ellas.

Las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo del trabajo realizado en esta tesis doctoral son las siguientes:

— *La presencia de escalones en la superficie reduce el límite elástico.*

Se observa que la curva correspondiente a la muestra escalonada se desvía del comportamiento elástico a fuerzas menores que la muestra plana. La reducción del límite elástico es un $\sim 30\%$ inferior que el correspondiente de la muestra plana. La reducción en el valor del límite elástico es intrínseca a la presencia de los escalones en la superficie.

— *Se ha identificado una nueva región en las curvas de fuerza *vs* penetración de la muestra escalonada. Esta región se encuentra entre las zonas elástica y plástica y se ha denominado región cuasiplástica.*

Las curvas de fuerza *vs* penetración de la superficie escalonada presenta tres regiones diferenciadas: la región elástica, la plástica y una intermedia, denominada *cuasiplástica*, que presenta características comunes a las dos. El comportamiento de las regiones elástica y plástica de la superficie escalonada es similar al comportamiento de estas regiones para la muestra plana.

La región cuasiplástica en las curvas de fuerza *vs* penetración se desvía del comportamiento elástico convencional. Esta desviación se realiza de forma *suave*, sin la aparición de discontinuidades en la curva de fuerza. Además, después de indentar dentro de la región cuasiplástica, no se observa huella en la superficie. El fin de esta región viene dado por una discontinuidad en las curvas de fuerza que da lugar a la región plástica.

Mediante simulaciones atomísticas se observa que los escalones en la superficie actúan como centros de nucleación heterogénea de las dislocaciones en los estadios de la deformación. La aparición de las dislocaciones en los bordes de los escalones que contienen los planos de deslizamiento ((111) y $(1\bar{1}\bar{1})$), es el origen del comportamiento *cuasiplástico*.

El primer salto abrupto que se observa en las curvas de fuerza tanto de la superficie plana como de la escalonada es debido a la nucleación homogénea de las dislocaciones en los 4 planos de deslizamiento {111} equivalentes. Las dislocaciones que nuclean en los planos $(1\bar{1}\bar{1})$ en la región *cuasiplástica* son reversibles, en el sentido de que desaparecen al retirar la fuerza aplicada.

— *La reducción en el límite elástico como consecuencia de la rugosidad introducida por el bombardeo iónico, predomina frente al endurecimiento que la presencia de defectos sub-superficiales puede provocar.*

Mediante la técnica de irradiación iónica se induce una nanoestructuración superficial además de introducir defectos puntuales por debajo de la superficie. La superficie de la muestra bombardeada a alto flujo presenta una corrugación un orden de magnitud superior al de la muestra bombardeada a bajo flujo.

El límite elástico de la muestra bombardeada a alto flujo se reduce un $\sim 30\%$ respecto del valor del límite elástico de la muestra plana para el Au. En el caso de la muestra bombardeada a bajo flujo la reducción del valor del límite elástico es despreciable por lo que no se observa cambio apreciable respecto al valor de la muestra plana.

Este resultado se ha relacionado con la presencia de corrugación superficial. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para la superficie escalonada en comparación con la plana, se propuesto un mecanismo de deformación incipiente análogo al de la muestra escalonada.

Los bordes de la nanoestructuras producidas mediante el bombardeo actúan como centros de nucleación heterogénea de dislocaciones al comienzo de la plasticidad. El efecto de la nanoestructuración superficial prevalece sobre la presencia de defectos sub-superficiales cuyo efecto es el de aumentar la dureza mediante el bloqueo del movimiento de las dislocaciones. Las simulaciones atomísticas realizadas corroboran que una mayor corrugación superficial reduce el límite elástico del material.

— *La deformación incipiente de los materiales está asistida por la nucleación heterogénea de dislocaciones en las rugosidades presentes en las superficies.*

En las superficies reales, con elevado grado de rugosidad, el mecanismo de deformación a escala nanométrica viene dado por la nucleación heterogénea de dislocaciones en los escalones de la superficie. La rugosidad superficial viene además acompañada de una reducción intrínseca del valor del límite elástico.

— *Existe un régimen de deformación elástica y otro de deformación plástica incipiente para el caso del $\text{TiO}_2(110)$. Se propone un mecanismo de deformación análogo al de los metales. El límite elástico se alcanza cuando se crea una dislocación por deslizamiento de un plano sobre el otro.*

En las curvas de fuerza *vs* penetración, se han identificado una región elástica y otra plástica a partir de las nanoindentaciones realizadas sobre las terrazas planas de $\text{TiO}_2(110)$. La región elástica de la curva de fuerza *vs* penetración tiene un comportamiento similar a la de los metales, i. e. puede ajustarse usando el modelo propuesto por Hertz. Además, no se observa huella permanente después de indentar. Aplicando el modelo de Hertz se ha obtenido el valor del módulo de Young para el TiO_2 .

Superado el límite elástico aparece la región plástica en la curva de fuerza *vs* penetración, en la que se observan discontinuidades. La plasticidad incipiente del $\text{TiO}_2(110)$ ocurre mediante un mecanismo de deformación análogo al de los metales: el límite elástico se alcanza cuando se crea una dislocación por deslizamiento de un plano sobre el otro. El valor del límite elástico obtenido experimentalmente es del mismo orden que el valor para el cristal ideal.

— *Los primeros estadios de la deformación plástica de un óxido tienen lugar mediante la creación de dislocaciones a partir de fuentes de baja barrera tipo Frank-Read. Este mecanismo de deformación da lugar a un valor de la dureza inusualmente reducido respecto al de la dureza volúmica.*

Se ha propuesto un mecanismo en los primeros estadios de la deformación plástica consistente en la generación de dislocaciones por movimiento a través de fuentes de baja barrera tipo Frank-Read, análogo al caso de los cristales metálicos. Este mecanismo de deformación da lugar a un valor de la dureza *inusualmente* reducido respecto a la dureza volúmica encontrada en la literatura. Se considera que a altas penetraciones en el óxido, las dislocaciones se encuentran bloqueadas debido a interacciones entre ellas o con otros defectos existentes y a la presencia de dos tipos de iones con cargas opuestas. De esta manera se impide su movimiento resultando un valor de la dureza volúmica elevado en comparación a la superficial. En el caso de los metales, la dureza volúmica es del orden de la dureza superficial.

Apéndice A

Algunas magnitudes y conceptos relacionados con las propiedades mecánicas.

Coefficiente de Poisson (*Poisson's ratio*), ν , [adimensional]: El cociente entre el alargamiento longitudinal producido dividido por el acortamiento de una longitud situada en un plano perpendicular a la dirección de la carga aplicada. Cuando un material se estira (se comprime) en una dirección, tiende a contraerse (expandirse) en las otras dos direcciones. El coeficiente de Poisson es una medida de este comportamiento.

Ductilidad (*Ductility*), [adimensional]: Medida de la capacidad de un material de experimentar una deformación plástica apreciable antes de romper; se puede expresar como porcentaje de elongación (%EL) o porcentaje de estricción (% AR) en el ensayo de tracción.

Dureza (*Hardness*), H [Pa]: Cociente de la fuerza externa aplicada con la proyección del área de contacto: $H=F/\pi a_c^2$. Medida de la resistencia de un material a la deformación por indentación superficial o por abrasión.

- *Dureza superficial*, H_0 [Pa]: Medida de dureza a partir de nanoindentaciones en las cuales se exploran volúmenes cercanos a la superficie. Su valor está muy influenciado por el estado de la superficie y su respuesta a la nanoindentación.
 - *Dureza volúmica*, H_B [Pa]: Medida de dureza a partir de microindentaciones en las cuales se exploran volúmenes considerados material masivo.
-

Fragilidad (*Brittleness*): Un material es frágil cuando se rompe fácilmente al someterlo a una tensión, normalmente una tensión normal. Se deforma (o se tensiona) poco antes de romperse, es decir, absorbe poca energía..

Límite elástico o límite de elasticidad (*yield strength*), σ_Y [Pa]: Se define como la tensión máxima que un material elástico puede soportar sin sufrir deformaciones permanentes. Si se aplican tensiones superiores a este límite, el material experimenta deformaciones permanentes y no recupera su forma original al retirar las cargas.

Módulo de elasticidad o módulo de Young (*Young Modulus or elastic modulus*), E [Pa]: Se define como el cociente de la tensión normal aplicada y la deformación provocada en la misma dirección en la que se aplica la tensión. Es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, según la dirección en la que se aplica una fuerza.

Nucleación heterogénea (*Heterogeneous nucleation*): Se trata del nacimiento de un nuevo defecto que en algún momento de su nucleación está topológicamente conectado a otro defecto preexistente.

Nucleación homogénea (*Homogeneous nucleation*): Es la nucleación de un defecto en un cristal perfecto bajo el efecto de una tensión elevada.

Rigidez (*Stiffness*), k [N/m]: Se define como la relación entre la fuerza aplicada y el desplazamiento producido. Es una medida de la resistencia de un cuerpo elástico a deformarse cuando se aplica una fuerza.

Tenacidad (*Toughness*), $[J/m^3]$: Se define como la cantidad de energía por unidad de volumen que un material puede absorber antes de romperse. es una medida de la resistencia a la fractura de un material cuando se somete a una tensión.

Volumen efectivo (*Effective volume*): Volumen por debajo de la superficie afectado por el efecto de la indentación.

Apéndice B

Algunos resultados de la Teoría de elasticidad lineal.

La teoría de elasticidad estudia la mecánica de los cuerpos sólidos, considerados como medios continuos [1]. Las ecuaciones fundamentales de la teoría de elasticidad fueron establecidas por Cauchy y Poisson en la década de 1820.

Bajo la acción de fuerzas aplicadas, los sólidos se deforman, es decir, cambian de forma o volumen en mayor o menor grado. La deformación de un cuerpo se describe analíticamente según la teoría de elasticidad lineal. La teoría de la elasticidad lineal es el estudio de sólidos elásticos lineales sometidos a pequeñas deformaciones de tal manera que los desplazamientos y deformaciones sean "lineales" (es decir, que las componentes del tensor de deformación se puedan expresar como una combinación lineal de las componentes del tensor de tensiones del sólido).

La posición de cualquier punto del cuerpo queda definida mediante su radio vector $\vec{r}=(x_1, x_2, x_3)$ en un cierto sistema de coordenadas. En general, cuando el sólido se deforma, cada punto se desplaza, siendo la nueva posición $\vec{r}'=(x'_1, x'_2, x'_3)$. Las componentes del vector desplazamiento, $\vec{u}=(u_1, u_2, u_3)$, de este punto vienen dadas por:

$$u_i = x'_i - x_i$$

El tensor de deformación en un punto \vec{r} para pequeñas deformaciones se expresa según:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{B.1})$$

Ya que el tensor de deformación se trata de un tensor simétrico, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, puede ser diagonalizado en cualquier punto. Esto significa que en cualquier punto del sólido se puede elegir un sistema de

ejes coordenados - ejes principales del tensor- en el cual sólomente las componentes diagonales del tensor son diferentes de cero.

Supongamos que se aplica una fuerza, \vec{F} , en el material. La componente σ_{ij} del tensor de tensiones, $\vec{\sigma}$, en el interior del sólido, es la i -ésima componente de la fuerza, F_i , que actúa sobre la unidad de área perpendicular al eje x_j , tomando elementos de superficie en los planos xy (x_1x_2), yz (x_2x_3), zx (x_3x_1):

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial F}{\partial u_{ij}} \quad (B.2)$$

Desarrollando el tensor de tensiones en su forma matricial:

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix} \quad (B.3)$$

Donde la primera matriz es la forma común de escribir el tensor de tensión en física y la segunda forma usa las convenciones comúnmente utilizadas en ingeniería. Dada una región en forma de ortoedro¹ con caras paralelas a los ejes coordenados situado en el interior del sólido elástico tensionado las componentes xx , yy y zz están relacionadas con los cambios de longitud, en las tres direcciones, pero sin distorsionar los ángulos del ortoedro. La suma de los elementos de las diagonales o la traza del tensor de tensiones es la variación relativa del volumen. La deformación en la que hay un cambio de volumen sin que cambie la forma se llama compresión hidrostática. Las tensiones σ_{x_i} componentes de la diagonal del tensor de tensiones, son las tensiones normales o presión (hidrostática).

Las componentes xy , yz y zx están relacionadas con la distorsión angular que convertiría el ortoedro en un paralelepípedo. En este tipo de deformaciones el volumen no cambia pero cambia la forma del cuerpo y se denominan deformaciones de cizalla o de corte. Las tensiones $\tau_{x_ix_j}$ ($i \neq j$) son las tensiones de cizalla.

Para el sólido elástico lineal, homogéneo e isótropo las tensiones y las deformaciones están relacionadas la ecuación constitutiva² de Lamé-Hooke o de Hooke simplemente:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (B.4)$$

C_{ijkl} es un tensor de cuarto orden que tiene 81 componentes de las cuales sólo 18 componentes son independientes, como consecuencia de la simetría de la tensión y de la deformación. Se

¹Un ortoedro es un paralelepípedo ortogonal, es decir, cuyas caras forman entre sí ángulos diedros rectos. Los ortoedros son prismas rectangulares rectos, y también son llamados paralelepípedos rectangulares.

²Una ecuación constitutiva es una relación entre las variables termodinámicas y/o mecánicas de un sistema físico: presión, volumen, tensión, deformación, temperatura, densidad, entropía, etc. Cada material o substancia tiene una ecuación constitutiva específica que sólo depende de la organización molecular interna.

B.0 Referencias

denominan constantes elásticas. Para materiales isótropos, sólo 2 de las 18 constantes elásticas son independientes. Estas dos constantes elásticas se denominan coeficientes de Lamé, λ y μ . A μ también se le nombra a veces como módulo de cizalla. Así pues, para un sólido elástico lineal e isótropo la relación de Lamé-Hooke, queda:

$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} \quad (\text{B.5})$$

En múltiples ocasiones la relación entre la tensión y la deformación se expresa en función de otros parámetros diferentes de λ y μ , como son por ejemplo el módulo de Young, E , y el coeficiente de Poisson, ν . La relación entre los cuatro parámetros es:

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \quad (\text{B.6a})$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{B.6b})$$

Cualquier deformación se puede representar como la suma de un movimiento de cizalla y una compresión hidrostática, a partir de la relación:

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{kk}) + \frac{1}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{kk} \quad (\text{B.7})$$

El primer término es una cizalla pura y el segundo término es una compresión hidrostática pura.

Referencias

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz.
Teoría de la elasticidad.
Ed. Reverté, Buenos Aires, 1969.
- [2] K. L. Johnson.
Contact Mechanics.
Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.

Apéndice C

Modelo de Hertz.

En 1882 Heinrich Rudolf Hertz desarrolló la teoría de contacto entre dos cuerpos sólidos. El trabajo original se tituló “En el Contacto de sólidos elásticos” (*“Ueber die Berührung fester elastischer Körper”*). Este trabajo trata de la deformación de los sólidos cuando entran en contacto en uno o más puntos. La formulación física y matemática está basada en la mecánica de los sólidos y mecánica del continuo.

Las tensiones de contacto de Hertz se refieren a las tensiones localizadas que se desarrollan cuando dos cuerpos sólidos entran en contacto de forma conforme (*i.e.* varios puntos entran en contacto a la vez, no solamente un punto). Bajo la acción de las fuerzas aplicadas, los cuerpos comienzan a deformarse en las proximidades del contacto. La teoría desarrollada por Hertz predice las tensiones y deformaciones de contacto en función de la fuerza normal de contacto, los radios de curvatura locales en el punto de contacto y los módulos de elasticidad de los dos cuerpos.

El desarrollo formal de la teoría de Hertz se puede encontrar en las referencias [1] o [2]. En el desarrollo de esta teoría se consideran superficies continuas, elásticas. Además, las dimensiones del área de contacto son reducidas en comparación con los radios de curvatura de las superficies en contacto. Cuando los dos cuerpos se comprimen, el contacto se extiende a un área elipsoidal de semiejes a y b (si una de las superficies es plana, se reduce a un círculo de radio a). La deformación total o penetración, δ , se considera elástica por lo que es reversible.

Contacto entre una semiesfera y un plano.

Cuando se realizan indentaciones elásticas con la punta del AFM sobre una superficie de un material, se puede considerar que el sistema se trata de una semiesfera de radio R y un plano

(de radio infinito). Para pequeñas penetraciones esta aproximación es válida ya que la punta del AFM se puede considerar esférica. En este caso el área de contacto se puede considerar un círculo de radio a . Dada la simetría de este sistema se utilizan coordenadas cilíndricas, con origen del radio, r , y del eje z en el centro del área de contacto. El eje z se extiende perpendicular al plano de contacto.

En este caso cuando se aplica una fuerza con el indentador semiesférico sobre el plano, la distribución de tensiones sobre la superficie, $\sigma(r)$, se puede expresar como:

$$\sigma(r) = \sigma_0 \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2} \quad (\text{C.1})$$

en donde σ_0 se determina imponiendo que la integral de la distribución de tensiones en todo el área de contacto sea igual a la fuerza total aplicada:

$$F = \int_{\Omega} \sigma_z(r) 2\pi r dr = \frac{2}{3} \sigma_0 \pi a^2 \quad (\text{C.2})$$

Por tanto:

$$\sigma_0 = \frac{3F}{2\pi a^2} \quad (\text{C.3})$$

σ_0 representa el valor de la tensión en el centro del área de contacto que es máximo.

Ya que el valor medio de la tensión aplicada, σ_M , viene dado por la expresión:

$$\sigma_M = \frac{F}{\pi a^2} \quad (\text{C.4})$$

la relación entre la tensión máxima, σ_0 y la tensión media σ_M es:

$$\sigma_0 = \frac{3}{2} \sigma_M \quad (\text{C.5})$$

La expresión de la fuerza en función de la penetración para este sistema esfera-plano es:

$$F = \frac{4}{3} \sqrt{RE^*} \delta^{3/2} \quad (\text{C.6})$$

Si se considera la esfera indeformable, toda la penetración δ tendrá lugar en el plano.

La penetración, δ , dentro del material se obtiene por la expresión:

$$\delta = \frac{a^2}{R} = \left(\frac{9F^2}{16RE^{*2}} \right)^{1/3} \quad (\text{C.7})$$

La ecuación para el radio del área de contacto, a , entre la punta semiesférica y la muestra plana es:

$$a = \left(\frac{3FR}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (\text{C.8})$$

C.0 Referencias

El valor de la tensión normal máxima sustituyendo la ecuación C.8 en C.3, σ_0 , es:

$$\sigma_0 = \left(\frac{6FE^{*2}}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} \quad (\text{C.9})$$

El valor de la tensión media, σ_M , es:

$$\sigma_M = \left(\frac{16FE^{*2}}{9\pi^3 R^2} \right)^{1/3} \quad (\text{C.10})$$

En un cristal la deformación plástica es realmente el resultado de las tensiones de cizalla. Partiendo de una distribución de tensiones como la dada por la ecuación C.1, se determinan los valores de las tensiones en distintos puntos del eje z, para determinar el valor máximo. Este cálculo lo realizaron Huber en 1904 y Morton y Close en 1922. Para $\nu=0.3$, el valor máximo de la tensión de cizalla resuelta viene dado por:

$$\tau_R = 0,31\sigma_0 \quad (\text{C.11})$$

y se da a una profundidad de $z=0.48a$ en el eje de simetría, en un plano inclinado 45° respecto de la superficie. σ_0 se calcula a partir de C.9.

Referencias

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz.
Teoría de la elasticidad.
Ed. Reverté, Buenos Aires, 1969.
- [2] K. L. Johnson.
Contact Mechanics.
Cambridge University Press, Cambridge,UK, 1985.

